



**SKRIPSI**

**PENGARUH PENAMBAHAN TRIETILAMIN (TEA)  
DALAM SINTESIS ZIF-8 DENGAN METODE  
SOLVOTERMAL**

**DESSY AYU PRATIWI  
NRP. 1411 100 021**

**Dosen Pembimbing  
Drs. M. Nadjib Mudjahid, MS.  
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015**



SCRIPT

# THE AVOID OF TRIETHYLAMINE (TEA) IN SYNTHESIS ZIF-8 USING SOLVOTHERMAL METHOD

DESSY AYU PRATIWI  
NRP. 1411 100 021

Advisor Lecturer  
Drs. M. Nadjib Mudjahid, MS.  
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2015

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT karena atas rahmat dan hidayahnya sehingga tugas akhir yang berjudul **“Pengaruh Penambahan Trietilamin (TEA) dalam Sintesis ZIF-8 dengan Metode Solvotermal”** dapat diselesaikan dengan baik.

Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan, dan dorongan dari semua pihak, untuk ini penulis sangat berterima kasih kepada :

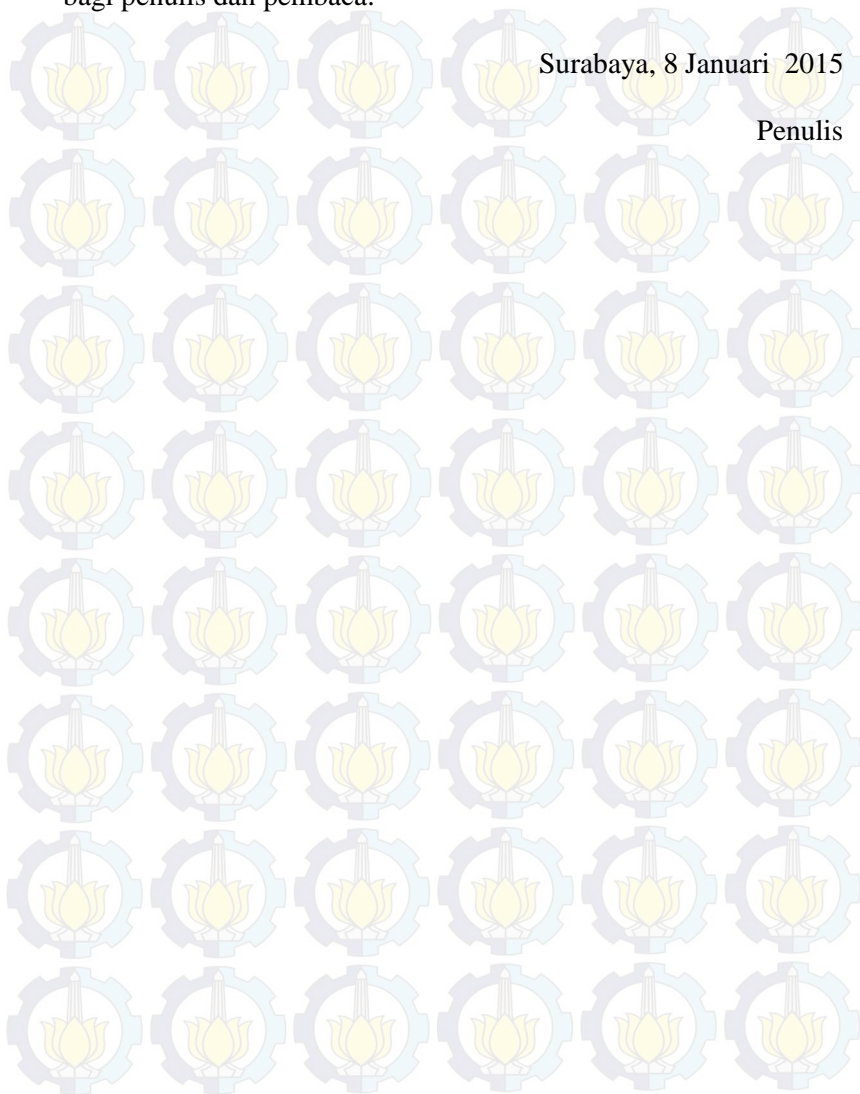
1. Bapak Drs. M. Nadjib Mudjahid, MS. dan Ibu Dra. Ratna Edianti, MS, Ph.D. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan selama proses penyelesaian naskah ini.
2. Bapak Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D selaku Ketua Jurusan atas fasilitas yang telah diberikan sehingga tugas akhir ini dapat terselesaikan.
3. Ibu Ir. Endang Purwanti, S.MT selaku dosen wali atas semua pengarahannya.
4. Dosen beserta karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS yang telah membantu.
5. Bapak dan Ibu yang memberikan motivasi dan do'a yang tiada henti.
6. Keluarga dan semua pihak yang selalu memberikan semangat, doa serta dukungannya selama penyusunan tugas akhir ini.
7. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA angkatan 2011 serta teman-teman kimia umumnya yang telah memberikan semangat untuk mengerjakan tugas akhir ini.
8. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa skripsi ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan

perbaikan lebih lanjut. Semoga skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 8 Januari 2015

Penulis



**PENGARUH PENAMBAHAN TRIETILAMIN (TEA)  
DALAM SINTESIS ZIF-8 DENGAN METODE  
SOLVOTERMAL**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan  
skripsi program S-1  
Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Disusun Oleh :

**DESSY AYU PRATIWI**  
**NRP. 1411 100 021**

Surabaya, 8 Januari 2015

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
SURABAYA  
2015**

## LEMBAR PENGESAHAN

### **PENGARUH PENAMBAHAN TRIETILAMIN (TEA) DALAM SINTESIS ZIF-8 DENGAN METODE SOLVOTERMAL**

**SKRIPSI**

Oleh :

**DESSY AYU PRATIWI**  
**NRP 1411 100 021**

Surabaya, 8 Januari 2015

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II

**Drs. M. Nadjib Mudjahid, MS**  
**NIP 19560127 198803 1 001**

**Dra. Ratna Ediaty, MS.,Ph.D**  
**NIP 19600622 198603 2 002**

Mengetahui,

Ketua Jurusan Kimia,

**Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.**  
**NIP 19691017 199412 1 001**



# **PENGARUH PENAMBAHAN TRIETILAMIN (TEA) DALAM SINTESIS ZIF-8 DENGAN METODE SOLVOTERMAL**

**Nama Mahasiswa : Dessy Ayu Pratiwi**  
**NRP : 1411 100 021**  
**Jurusan : Kimia ITS**  
**Pembimbing : Drs. M. Nadjib Mudjahid, MS.  
Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D.**

## **Abstrak**

Sintesis ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8*) telah berhasil disintesis untuk mengetahui pengaruh dari penambahan trietilamin dalam kristalinitas, morfologi, dan ukuran pori dari kristal ZIF-8 dengan metode solvotermal. Sintesis dilakukan dengan mereaksikan seng nitrat dan 2-metilimidazol dalam pelarut metanol, ditambahkan dengan variasi rasio molar trietilamin yang dipanaskan pada suhu 70 °C selama 24 jam. Semakin besar rasio molar trietilamin, maka massa dari produk yang didapatkan juga semakin besar. Difraktogram XRD hasil sintesis menunjukkan puncak-puncak utama yang menunjukkan karakteristik dari ZIF-8 yaitu pada sudut  $2\theta = 7,3; 10,3; 12,7; 16,4$ , dan  $18,0$ . Dari karakterisasi FTIR terdapat puncak pada serapan  $421\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya ikatan seng dengan nitrogen. Dari pengukuran adsorpsi  $\text{N}_2$  diperoleh luas permukaan ZIF-8 sebesar  $683,746\text{ m}^2/\text{g}$ . Hasil analisis termal dengan TGA menunjukkan bahwa ZIF-8 hasil sintesis memiliki stabilitas termal pada suhu  $340\text{--}380^\circ\text{C}$ .

**Kata kunci :** ZIF-8, Metanol, TEA, Karakterisasi

# THE AVOID OF TRIETHYLAMINE (TEA) IN SYNTHESIS ZIF-8 USING SOLVOTHERMAL METHOD

**Name** : Dessy Ayu Pratiwi

**NRP** : 1411 100 021

**Advisor Lecture** : Drs. M. Nadjib Mudjahid, MS.  
Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D.

## **Abstract**

Synthesis of ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8) was prepared to investigate the influences of triethylamine (TEA) on the crystallinity, particle size, morphology of ZIF-8. Synthesis had been carried out by reaction of zinc nitrate and 2-metilimidazole and variation molar ratio of triethylamine (TEA) in methanol at 70 °C for 24 hours. The mass of ZIF-8 product increased from 1:2:1 to 1:2:8 with increasing of TEA molar ratio. Diffractograms of material exhibited strong peaks at  $2\theta = 7,3; 10,3; 12,7; 16,4; \text{ and } 18,0$ , which were the characteristic peaks of ZIF-8 materials. The FTIR spectra as a peak at  $410 \text{ cm}^{-1}$ , indicated the presence of zinc bonded to the nitrogen in ZIF-8. The results of surface area by  $\text{N}_2$  adsorption method of ZIF-8 was  $683,746 \text{ cm}^3/\text{g}$  for ZIF-8 1:2:2 and had thermal stability of ZIF-8 1:2:4 in the temperature range  $340\text{-}380^\circ\text{C}$

**Keywords:** *ZIF-8, Methanol, TEA, Characterization*



## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN JUDUL	iii
HALAMAN PENGESAHAN	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
KATA PENGANTAR	x
DAFTAR ISI	xii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR TABEL	xv
DAFTAR LAMPIRAN	
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Batasan Masalah	4
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 <i>Metal Organic Frameworks</i> (MOF)	7
2.2 <i>Zeolit Imidazol Framworks</i> (ZIF)	8
2.3 <i>Zeolotic Imidazolate Frameworks-8</i> (ZIF-8)	11
2.3.1 Struktur dan Sifat ZIF-8	11
2.3.2 Sintesis ZIF-8	13
2.3.3 Karakterisasi Sintesis ZIF-8	15
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b>	
3.1 Alat dan Bahan	29
3.1.1 Alat	29
3.1.2 Bahan	29
3.2 Prosedur Kerja	29
3.2.1 Sintesis <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i> (ZIF-8)	29
3.2.2 Karakterisasi Hasil Sintesis ZIF-8	30

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks-8</i> (ZIF-8)	33
4.2 Karakterisasi <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks-8</i>	37
4.2.1 Hasil Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD)	37
4.2.2 Hasil Karakterisasi dengan Spektroskopi Inframerah	39
4.2.3 Hasil Karakterisasi dengan <i>Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX)	42
4.2.4 Hasil Karakterisasi dengan Adsorpsi Desorpsi N <sub>2</sub>	48
4.2.5 Hasil Karakterisasi <i>Thermogravimetry Analyzer</i> (TGA)	52

## BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan	55
5.2 Saran	55

DAFTAR PUSTAKA	57
LAMPIRAN	63
BIODATA PENULIS	75

TABEL	JUDUL TABEL	HAL
2.1	Komposisi, struktur, dan parameter dari kristal ZIF-8	10
2.2	Karakteristik ZIF-8 yang dianalisa menggunakan <i>x-ray single</i> kristal	12
2.3	Tipe grafik adsorpsi isotermal	23
3.1	Tabel variasi seng nitrat : MeIm : TEA	28
4.1	Massa produk ZIF-8 dengan variasi perbandingan $Zn^{2+}$ : MeIm : TEA	34
4.2	Hubungan kristalinitas sampel ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi penambahan trietilamin	37
4.3	Bilangan gelombang spektra FTIR pada padatan ZIF-8 dibandingkan dengan spektra menurut referensi	40
4.4	Perbandingan rasio relatif komposisi unsur pada hasil sintesis ZIF-8	43
4.5	Data karakteristik pori material ZIF-8	48

LAMPIRAN	JUDUL LAMPIRAN	HALAMAN
A	Skema Kerja	61
B	Perhitungan kriticalitas relatif	64
C	Karakterisasi ZIF-8	66

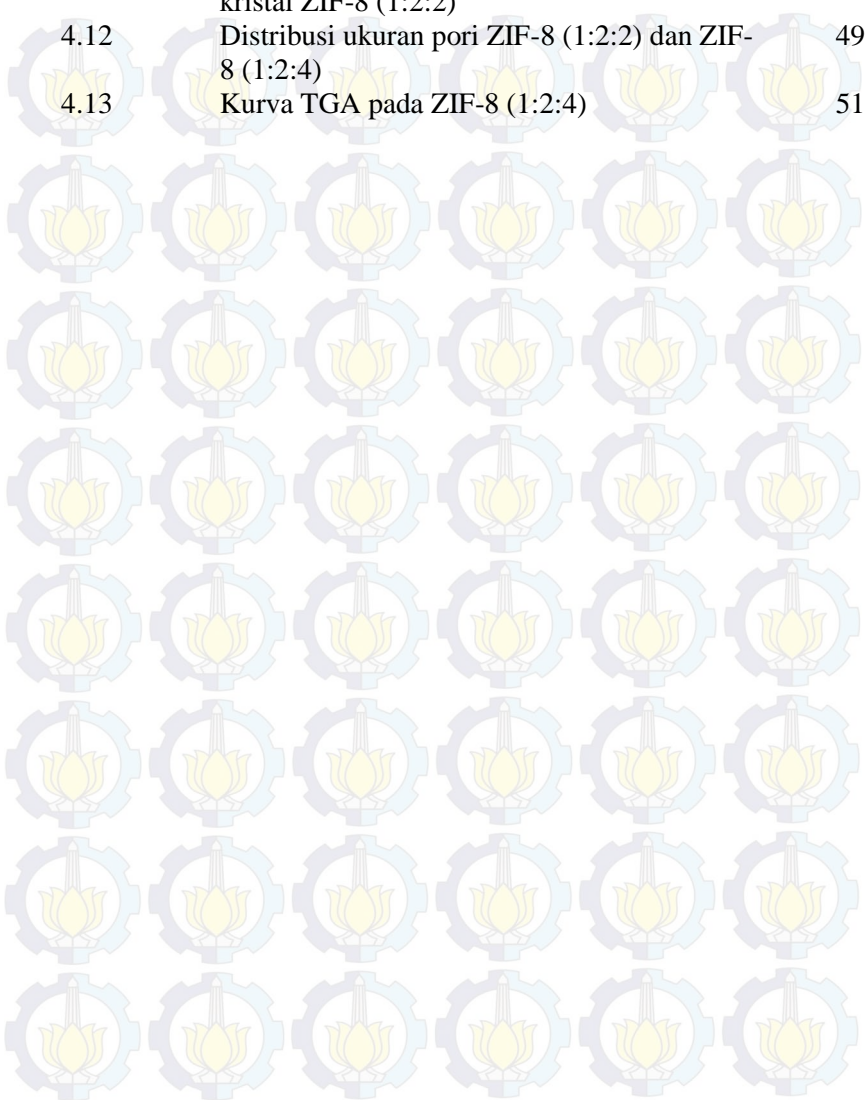


## DAFTAR GAMBAR

GAMBAR	JUDUL GAMBAR	HAL
2.1	Struktur Kristal ZIF (1) dan zeolit (2)	8
2.2	Struktur tunggal Kristal ZIF	9
2.3	Rumus struktur ZIF-8	11
2.4	Struktur tunggal Kristal ZIF-8	12
2.5	Morfologi pori dan volume ZIF-8	13
2.6	Difraktogram <i>Zeolitic Imidazolate Framework-8</i>	17
2.7	Difraktogram XRD dengan metode Solvothermal	18
2.8	Spektra ZIF-8 (1) dan 2- metilimidazol (2)	19
2.9	Komponen alat <i>Scanning Electron Microscopy</i>	21
2.10	Morfologi dari sampel ZIF-8	21
2.11	Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen yang dilakukan pada Kristal ZIF-8	25
2.12	Kurva TGA ZIF-8	26
4.1	Sintesis ZIF-8 setelah pemanasan pada suhu 70°C selama 24 jam	32
4.2	Endapan direndam dalam metanol selama 24 jam	33
4.3	Padatan hasil sintesis dengan variasi penambahan TEA	34
4.4	Pola difraksi sinar-X sampel hasil sintesis ZIF-8 dan penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk (2011)	36
4.5	Spektra FTIR sampel ZIF-8 hasil sintesis	39
4.6	SEM dari ZIF-8 (1:2:2)	41
4.7	SEM dari ZIF-8 (1:2:4)	42
4.8	<i>Mapping</i> dan hasil EDX pada ZIF-8 (1:2:2)	44
4.9	<i>Mapping</i> dan hasil EDX pada XIF-8 (1:2:4)	45
4.10	Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> dari kristal ZIF-8 (1:2:4)	47



4.11	Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> dari kristal ZIF-8 (1:2:2)	47
4.12	Distribusi ukuran pori ZIF-8 (1:2:2) dan ZIF-8 (1:2:4)	49
4.13	Kurva TGA pada ZIF-8 (1:2:4)	51



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

*Metal Organic Framework* (MOF) merupakan kelompok material kristalin yang terbentuk dari *cluster* logam yang terhubung dengan pengikat (*linker*) organik. Dalam beberapa dekade terakhir, MOF menjadi perhatian beberapa peneliti dan banyak digunakan dalam bidang industri (Morris dkk., 2007 ; Ban dkk., 2013). Dibandingkan dengan beberapa bahan berpori lainnya, MOF memiliki beberapa kelebihan yaitu memiliki densitas yang kecil, luas permukaan besar, struktur yang kristalin dan ukuran porinya yang mudah diatur. MOF juga memberikan fleksibilitas dalam berbagai kombinasi ligan dan logam sehingga dihasilkan struktur, bentuk, dan ukuran pori yang berbeda. Hal ini menjadikan MOF sebagai kelas baru dari bahan kristal berpori yang memiliki banyak potensi aplikasi dalam pemisahan dan penyimpanan gas, pertukaran ion, sensor, pembuatan obat, katalis, dan bahan optoelektronik. (Zhang dkk., 2011; Nguyen dkk., 2012).

Dalam sintesis MOF, ion logam dan ligan organik memiliki peran penting didalamnya. Karena apabila keduanya diubah dengan jenis lain, maka akan terbentuk subkelas MOF yang baru. Salah satu subkelas yang telah berhasil disintesis adalah *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF). ZIF merupakan *sub-family* MOF baru yang telah menarik perhatian karena memiliki kelebihan dapat menggabungkan sifat-sifat dari zeolit konvensional. Dalam beberapa literatur disebutkan bahwa ZIF mampu berperan sebagai katalis atau pendukung katalis untuk transformasi organik. (Tan dkk., 2010; Nguyen dkk., 2012). Pada umumnya, zeolit terbentuk dari tetrahedral Silikon atau Aluminium yang dijembatani oleh atom oksigen. Sedangkan untuk struktur ZIF, kerangka zeolit aluminosilikat yaitu tetrahedral Si atau Al digantikan dengan logam transisi (Zn(II), In(II), atau Co(II)) dan jembatan atom oksigen digantikan dengan

imidazol dan sudutnya yaitu  $145^\circ$ . Dibandingkan dengan zeolit, ZIF lebih unggul karena struktur kerangka hibridanya lebih fleksibel untuk modifikasi pada sifat permukaannya (Phan dkk., 2009; Li dkk., 2012)

*Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF) memiliki beberapa jenis tergantung dari komponen penyusunnya yaitu ion logam dan unit imidazolnya. ZIF pertama kali disintesis oleh Yaghi dkk pada tahun 2006. Karena banyaknya variasi sifat yang dimiliki oleh ZIF, maka banyak peneliti melakukan penelitian untuk menemukan beberapa variasi ZIF. Contohnya adalah sintesis ZIF 1 hingga 12 (Phan dkk., 2009). Dilihat dari beberapa metode sintesis yang dilakukan pada beberapa tipe MOF lainnya, maka ZIF banyak disintesis dengan metode hidrotermal, dan solvotermal (Li dkk., 2012).

Salah satu contoh dari variasi ZIF yang banyak diteliti adalah *Zeolitic Imidazolate Framework* nomor 8 (ZIF-8). Kristal ZIF-8 memiliki topologi sodalit (SOD). Kerangka dari Kristal ZIF-8 ini terbentuk dari tetrahedral logam transisi Zn (II) yang dijembatani oleh ligan 2-metilimidazol (2-MeIm) dan membentuk jaringan 3 dimensi yang membentuk ukuran pori  $3,4 \text{ \AA}$  sehingga mudah menyerap gas dengan molekul yang kecil seperti hidrogen dan karbondioksida. (Ordenez dkk., 2010). Sudut yang terbentuk pada ikatan logam-imidazol-logam yaitu  $145^\circ$ , sehingga ZIF-8 memiliki kesamaan besar sudut pada ikatan Si-O-Si dalam beberapa macam zeolit. ZIF-8 memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan ZIF yang lain yaitu memiliki persen porositas yang lebih besar (58,8%); stabil pada suhu yang tinggi sekitar  $400^\circ\text{C}$  dalam udara dan  $550^\circ\text{C}$  dalam nitrogen; luas permukaan yang besar ( $1,947 \text{ m}^2/\text{g}$ ); volume pori ( $0,663 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) (Ordenez dkk., 2010; Park dkk., 2006; Tan dkk., 2010; Pan dkk., 2011).

Beberapa tahun terakhir banyak peneliti mensintesis ZIF-8 baik dengan metode hidrotermal maupun solvotermal. Dengan metode solvotermal ZIF-8 berhasil disintesis dalam pelarut organik metanol (Venna dkk., 2010; Cravillon dkk., 2009; Zhu



dkk., 2012), dimetilformamida (DMF), campuran DMF-metanol, air-metanol, dan lain-lain (Pan dkk., 2011). Sedangkan untuk metode hidrotermal pelarut yang digunakan adalah air (Pan dkk., 2011). Beberapa peneliti mencoba untuk membuat ukuran nanopartikel dari ZIF-8 dan mengontrol morfologi kristal. Pan dkk. (2011) telah melakukan sintesis ZIF-8 dengan pelarut air pada perbandingan seng nitrat dan 2-MeIM adalah 1:70, 1:100 pada suhu kamar selama 12 jam, dan dihasilkan ZIF-8 dengan ukuran partikel ~85 nm. Namun kekurangan pada metode ini adalah perbandingan molar dari seng nitrat dan MeIM terlalu besar. Untuk memperkecil perbandingan molar seng nitrat dan 2-MeIM maka Gross dkk. (2012) melakukan sintesis ZIF-8 dalam pelarut air dengan penambahan modulator trietilamin (TEA). Perbandingan dari seng nitrat : MeIM : TEA yang digunakan adalah 1:8:8, 1:16:16 dan didiamkan dalam suhu kamar selama 12 jam. Dari penelitian tersebut didapatkan kristal ZIF-8 dengan massa produk yang semakin besar seiring dengan bertambahnya perbandingan molar seng nitrat dan MeIM.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Ordóñez dkk. (2010) sintesis ZIF-8 dalam pelarut DMF dengan penambahan TEA pada perbandingan seng nitrat dan MeIM adalah 1:1 didapat ukuran kristal adalah 50-150 nm dengan luas permukaan BET 1300 m<sup>2</sup>/g. Selain itu reaksi solvothermal dilakukan oleh Alifah. (2013) melaporkan sintesis ZIF-8 dalam pelarut metanol secara solvothermal pada suhu 70 °C selama 24 jam dengan perbandingan logam : ligan = 1:8. ZIF-8 yang dihasilkan memiliki luas permukaan BET yang lebih besar (1030 m<sup>2</sup>/g) jika dibandingkan dengan hasil sintesis Zhang dkk. (2011) yang memiliki luas permukaan sebesar 1025 m<sup>2</sup>/g.

Berdasarkan uraian tersebut, diketahui bahwa sintesis ZIF-8 dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu perbandingan logam dan ligan, pelarut, dan penambahan modulator. Pelarut metanol dipilih sebagai pelarut sintesis ZIF-8 karena harga yang relatif murah dan dapat menghasilkan ZIF-8 dengan cepat pada suhu kamar (Ordóñez dkk., 2010). Oleh karena itu, pada penelitian ini

dilakukan sintesis ZIF-8 dalam pelarut metanol dengan penambahan modulator TEA untuk mempelajari pengaruh penambahan trietilamin (TEA) dalam sintesis ZIF-8 dengan variasi perbandingan seng nitrat : MeIM : TEA yaitu 1:2:1, 1:2:2, 1:2:4 dan 1:2:8 yang dipanaskan pada suhu 70 °C terhadap pertumbuhan kristal pada titik didih metanol. Pemanasan dilakukan selama 24 jam sesuai dengan yang dilaporkan oleh Venna dkk. (2010). Kristalinitas optimum tercapai setelah reaksi berlangsung selama 24 jam dalam pelarut metanol dan peningkatan waktu reaksi yang lebih lama tidak mempengaruhi perubahan struktur kristal dalam ZIF-8 (Venna dkk.,2010).

### **1.2 Perumusan Masalah**

Perumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana pengaruh penambahan trietilamin (TEA) pada sintesis ZIF-8 dengan metode solvothermal menggunakan pelarut metanol pada suhu 70°C selama 24 jam terhadap karakteristik material ZIF-8.

### **1.3 Batasan Masalah**

Pada penelitian ini, sintesis ZIF-8 dilakukan dengan metode solvothermal dalam pelarut metanol pada suhu 70°C selama 24 jam dengan penambahan modulator trietilamin (TEA). Seluruh produk yang dihasilkan dari sintesis tersebut dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, adsorpsi isoterm nitrogen, dan TGA.

### **1.4 Tujuan Penelitian**

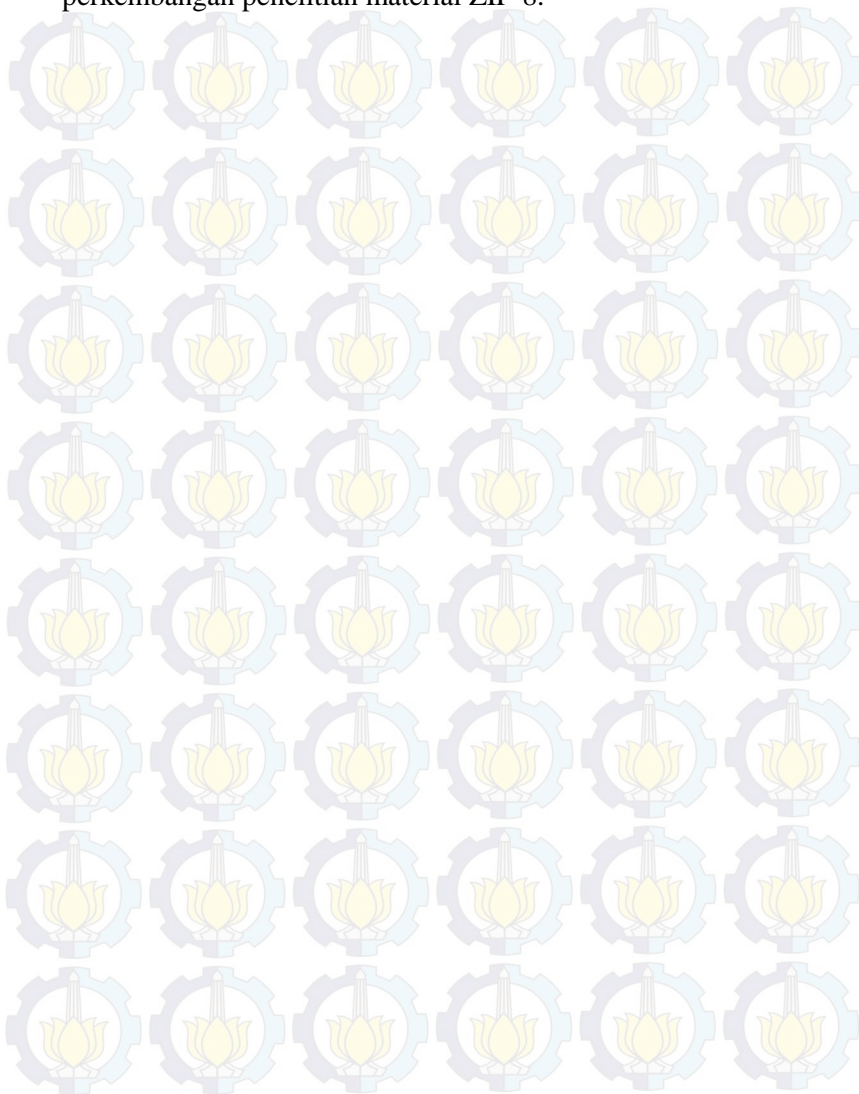
Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh trietilamin pada sintesis ZIF-8 dengan metode solvothermal pada suhu 70 °C selama 24 jam dengan penambahan modulator trietilamin (TEA).

### **1.5 Manfaat Penelitian**

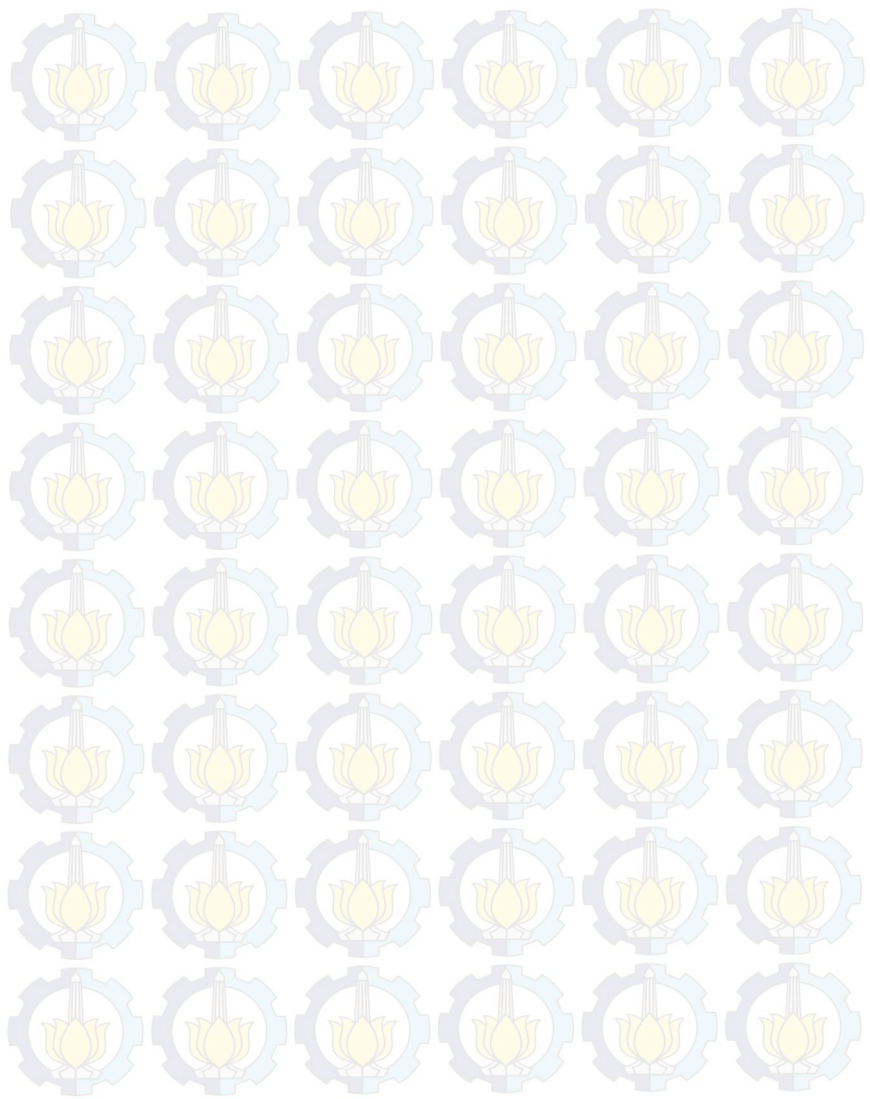
Manfaat penelitian ini adalah untuk mendapatkan informasi mengenai pengaruh penambahan modulator trietilamin (TEA) pada metode solvothermal terhadap karakteristik dari ZIF-8.



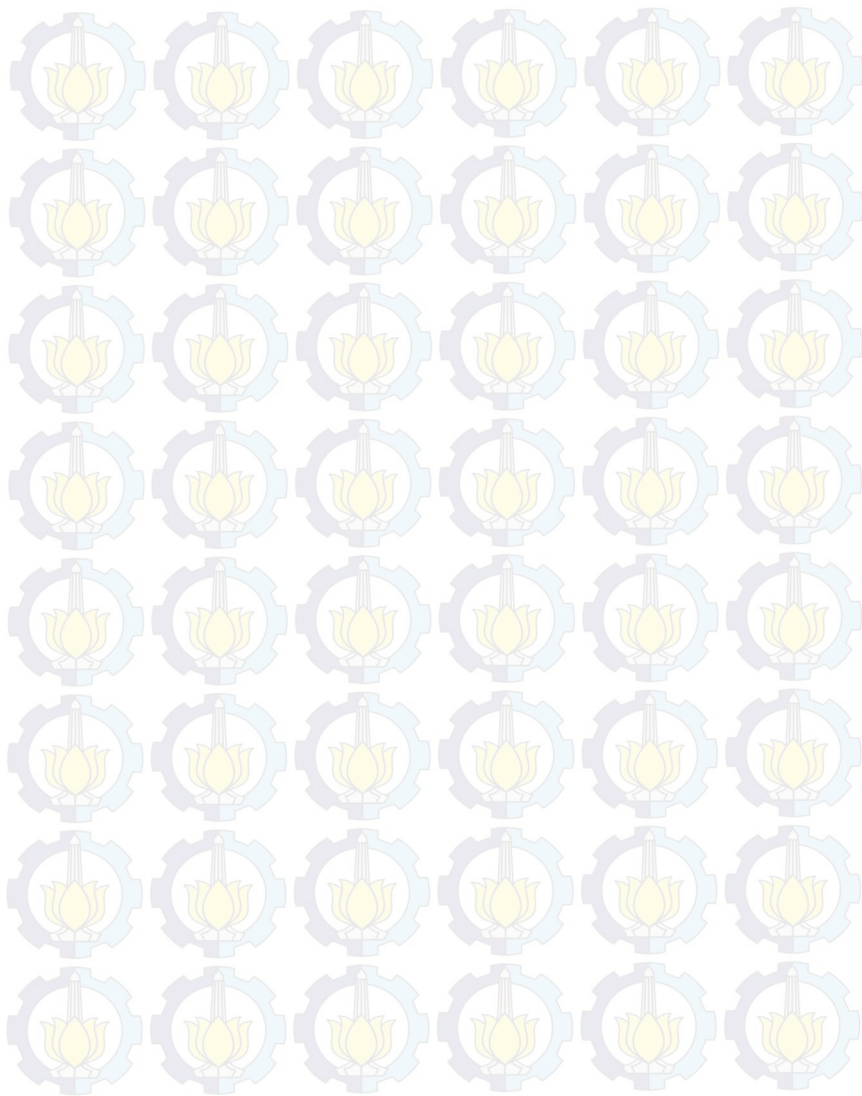
Sehingga diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap perkembangan penelitian material ZIF-8.



*“Halaman sengaja dikosongkan”*







## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 *Metal Organic Frameworks* (MOF)**

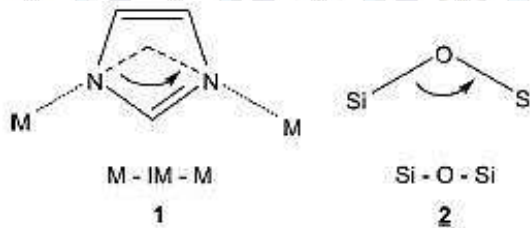
*Metal Organic Frameworks* (MOF) merupakan kelas baru dalam material kristalin berporos yang terdiri dari oksida logam yang dihubungkan dengan ligan organik multifungsional seperti karboksilat, tetrazolat, sulfonat dan lain sebagainya sehingga menghasilkan topologi struktural yang unik dan tidak ditemukan pada material lainnya. (Rana dkk., 2010). MOF memiliki luas permukaan yang besar, dan ukuran porinya mudah diatur sehingga, MOF banyak dimodifikasi pada gugus fungsi metil, hidroksil, amina dan lain-lain dari rantai organiknya. MOF banyak digunakan sebagai material penyimpanan hidrogen karena terjadi modifikasi ion logam dan ligannya sehingga, terjadi perbedaan ukuran rongga untuk menampung molekul tamu seperti hidrogen. Karena pori-pori MOF yang mudah diatur, maka MOF banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri, pemisahan gas, adsorpsi dan penyimpanan gas, katalis heterogen, dan pembuatan obat. (Rana dkk., 2010; Xia dkk., 2009; Biswas dkk., 2012)

Struktur MOF dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu karakteristik ligan penyusunnya seperti sudut, panjang ligan, kiralitas, dan sebagainya. Banyak sintesis MOF dilakukan dengan menggunakan metode solvotermal dalam pelarut Dimetilformida (DMF) pada suhu yang relatif rendah yaitu dibawah 300°C. Parameter yang digunakan ketika proses sintesis adalah suhu, tinggi kelarutan dari reaktan dalam pelarut, konsentrasi logam dan ligan yang bervariasi, serta pH dari larutan (Kuppler dkk., 2009). Sintesis MOF dapat dilakukan dengan metode yang sederhana serta memiliki stabilitas termal yang baik sehingga MOF memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan bahan anorganik konvensional (Nguyen dkk., 2012).



## 2.2 Zeolit Imidazol Frameworks (ZIF)

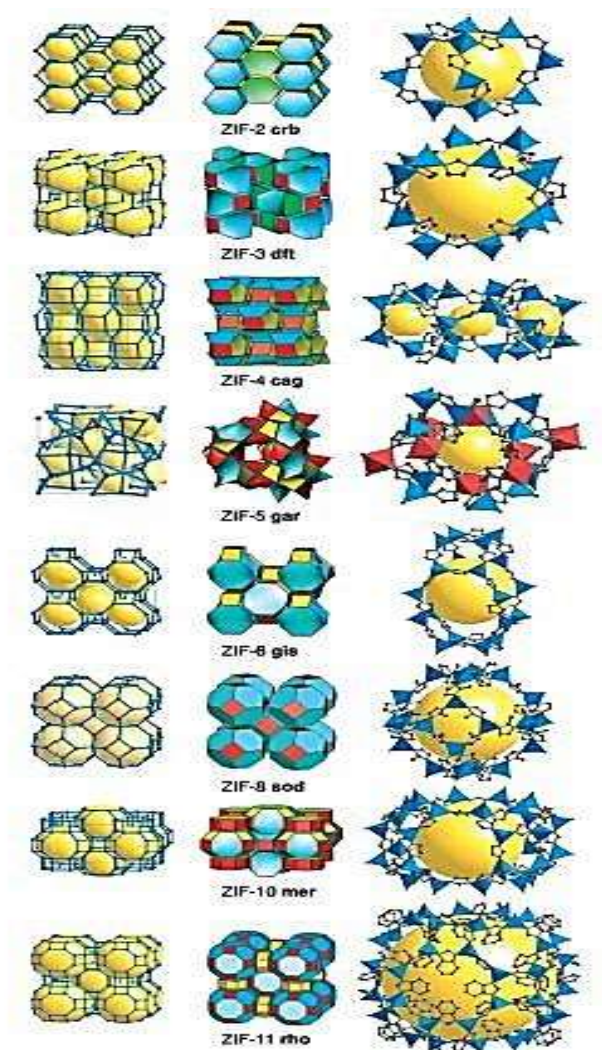
*Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF) merupakan *sub-family* MOF baru yang telah menarik perhatian karena memiliki kelebihan dapat menggabungkan sifat-sifat dari zeolit klasik. Zeolit *framework* pada umumnya terbentuk dari tetrahedral Silikon atau Aluminium yang dijembatani oleh atom oksigen. Sedangkan untuk struktur ZIF, *framework* zeolit aluminosilikat yaitu tetrahedral Si atau Al digantikan dengan logam transisi (Zn(II), In(II), atau Co(II)) dan jembatan oksigen digantikan dengan imidazol. (Tan dkk., 2010; Phan dkk., 2009; Li dkk., 2012). Pada kristal ZIF pusat logam tetrahedral yang berkoordinasi dengan atom nitrogen pada posisi 1,3 jembatan ligan imidazol memiliki sudut  $145^\circ$  pada pusat M-IM-M. Hal ini memiliki kemiripan dengan sudut dari Si-O-Si yang ditemukan dalam sebagian besar zeolit aluminosilikat. (Park dkk., 2006)



Gambar 2.1 Struktur Kristal ZIF (1) dan zeolit (2)

(Park dkk., 2006)

Setiap struktur tunggal kristal ZIF, logam pusat dikoordinasikan oleh atom nitrogen dalam unit imidazol sehingga didapatkan keseluruhan kerangka netral. Struktur tunggal kristal ZIF ditunjukkan pada Gambar 2.2. Gambar 2.2 menunjukkan bahwa setiap struktur, oksida logam atau logam pusat dikoordinasikan oleh atom-atom nitrogen dalam unit imidazol.



Gambar 2.2 Struktur tunggal kristal ZIF

(Park dkk.,2006)

ZIF memiliki banyak tipe tergantung dari komposisi penyusunnya, yaitu logam transisi dan unit imidazol yang dikehendaki sehingga, memiliki sifat yang berbeda-beda pula. Berdasarkan komposisi penyusun, topologi, densitas atom metal per unit volume (T/V) dan diameter terbesar yang dapat memenuhi juga dapat membentuk kerangka. Sintesis ZIF pertama kali dilakukan oleh Yaghi dkk pada tahun 2006. Karena banyaknya variasi sifat yang dimiliki oleh ZIF, maka ditemukan dua belas tipe ZIF terdiri dari ZIF 1 hingga ZIF 12 yang telah disintesis dengan polimerisasi antara Zn(II) (ZIF-1 hingga -4, -6 hingga -8, dan -10 hingga -11), sedangkan polimerisasi antara Co(II) (ZIF-9 dan -12). Untuk mengetahui topologi, massa jenis, dan ukuran pori dari masing-masing ZIF dapat dilihat pada table 2.1 (Park dkk., 2006)

Tabel 2.1 Komposisi, struktur, dan parameter dari kristal ZIF

ZIF-n	Komposisi	Zeolit	T/V (nm <sup>-3</sup> )	d (Å)
ZIF-1	Zn(IM) <sub>2</sub>	BCT	3.64	6.94
ZIF-2	Zn(IM) <sub>2</sub>	BCT	2.80	6.00
ZIF-3	Zn(IM) <sub>2</sub>	DFT	2.66	8.02
ZIF-4	Zn(IM) <sub>2</sub>	-	3.68	2.04
ZIF-5	In <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (IM) <sub>12</sub>	-	3.80	3.03
ZIF-6	Zn(IM) <sub>2</sub>	GIS	2.31	8.80
ZIF-7	Zn(PhIM) <sub>2</sub>	SOD	2.50	4.31
ZIF-8	Zn(MeIM) <sub>2</sub>	SOD	2.47	11.60
ZIF-9	Co(PhIM) <sub>2</sub>	SOD	2.51	4.31
ZIF-10	Zn(IM) <sub>2</sub>	MER	2.25	12.12
ZIF-11	Zn(PhIM) <sub>2</sub>	RHO	2.01	14.64
ZIF-12	Co(PhIM) <sub>2</sub>	RHO	2.01	14.64

Keterangan :

BCT : *Body-Centered Tetragonal*

DFT : *Density Functional Theory*

GIS : Gismondine

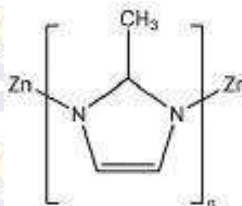
SOD : Sodalite  
 MER : Merlinoite  
 RHO : Rho

(Park dkk., 2006)

## 2.3 Zeolotic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8)

### 2.3.1 Struktur dan Sifat ZIF-8

Kristal ZIF-8 terbentuk dari tetrahedral logam transisi Zn(II) yang dijembatani oleh ligan 2-metilimidazol (2-MeIm) dan membentuk jaringan 3 dimensi yang membentuk ukuran pori 3,4 Å sehingga mudah menyerap gas dengan molekul yang lebih kecil, karena nilai tersebut lebih besar daripada diameter kinetika H<sub>2</sub> sebesar 2,89 Å dan CO<sub>2</sub> sebesar 3,3 Å. Namun, nilai tersebut lebih kecil daripada N<sub>2</sub> sebesar 3,64 Å dan CH<sub>4</sub> sebesar 3,8 Å. Dilihat dari sifat tersebut, maka ZIF-8 banyak diaplikasikan dalam bidang industri sebagai adsorpsi dan pelepas gas H<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub>. (Phan dkk., 2009; Ordonez dkk., 2010; Park dkk., 2006). Rumus struktur ZIF dapat dilihat pada Gambar 2.3



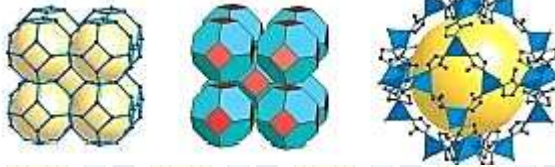
Gambar 2.3 Rumus Struktur ZIF-8

(Song dkk., 2012)

Banyak peneliti yang telah menemukan beberapa tipe ZIF yang divariasikan melalui komponen penyusun, densitas atom, topologi dan lain sebagainya. Namun, dalam aplikasi adsorpsi gas, stabilitas termal dan kimia dari ZIF-8 lebih baik dibandingkan dengan ZIF yang lain. Hal ini dikarenakan ZIF-8 memiliki stabilitas termal yang tinggi hingga suhu 400°C



dalamudara dan  $550^{\circ}\text{C}$  dalam nitrogen serta memiliki pororitas yang permanen sehingga sangat kuat terhadap bahan kimia seperti air, alkalin mendidih, dan pelarut organik. ZIF-8 memiliki topologi sodalit (SOD). Struktur tunggal kristal ZIF-8 dapat dilihat pada Gambar 2.4(Ordenez dkk.,2010; Xu dkk., 2011; Phan dkk., 2009)



Gambar 2.4 Struktur Tunggal Kristal ZIF-8

(Park dkk.,2006)

Gambar 2.4 menunjukkan bahwa pada sebelah kiri merupakan struktur ZIF-8 dalam bentuk stick diagram, sedangkan pada sebelah kanan menunjukkan struktur kerangka ZIF-8 dimana Zn tetrahedral berwarna biru, atom N berwarna hijau dan atom C berwarna hitam (Bushell dkk., 2013). Park dkk. (2006) melakukan analisa karakteristik ZIF-8 menggunakan *X-ray singlekristal* yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Karakteristik ZIF-8 yang dianalisa menggunakan *x-ray single kristal*

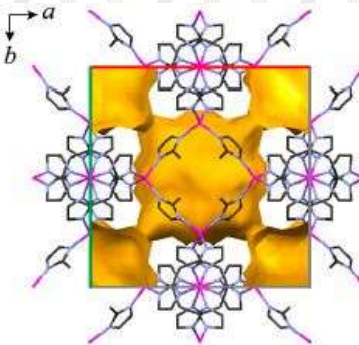
ZIF-n	Diameter Celah Pori (Å)		Diameter Pori (Å)	Luas Permukaan $\text{m}^2/\text{g}$	Volume pori $\text{cm}^3/\text{g}$
	Cincin-8	Cincin-6			
ZIF-8	-	3,4	11,6	1,947	0,663

(Park,dkk.2006)



### 2.3.2 Sintesis ZIF-8

Sintesis ZIF-8 banyak dilakukan dengan metode hidrotermal dalam pelarut air (Pan dkk., 2011), dan metode solvothermal dengan pelarut organik seperti metanol (Venna dkk., 2010; Cravillon dkk., 2009; Zhu dkk., 2012), dimetilformamida (DMF) (Nguyen dkk., 2012; Ordonez dkk., 2010), campuran DMF-metanol, air metanol, dan lain-lain (Pan dkk., 2011). Sintesis ZIF-8 merupakan hasil reaksi pencampuran seng nitrat dengan 2-Metilimidazol (2-MeIM) yang dicampurkan dengan pelarut organik atau anorganik. Pada umumnya, sintesis ZIF-8 dilakukan dalam pelarut *N,N*-Dimetilformamide (DMF) sehingga hasil dari sintesis mengandung molekul pelarut yang terperangkap dalam pori-pori ZIF-8 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Morfologi pori dan volume ZIF-8 yang dapat diperoleh (ditunjukkan oleh permukaan berwarna kuning); Merah muda=Zn, abu-abu=karbon, biru = nitrogen

(Tan, dkk. 2010)

Sintesis ZIF-8 ( $\text{Zn}(\text{mIm})_2$ ) pertama kali dilakukan oleh Yaghi dkk. (2006) dengan mereaksikan Zn dan 2-MeIM dalam pelarut DMF, kemudian dilakukan pemanasan dengan laju pemanasan  $5^\circ\text{C}/\text{menit}$  hingga suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 24

jam. Selanjutnya didiamkan pada suhu kamar dan dilakukan pemisahan larutan induk. Kemudian dicuci dengan larutan kloroform dan didapatkan kristal polihedral tak berwarna pada lapisan atas. Padatan dicuci dengan DMF dan dikeringkan dalam udara terbuka. Hasil dari karakterisasi yaitu diameter pori 11,6 Å, luas area 1,947 m<sup>2</sup>/g dan volume pori sebesar 0,663 cm<sup>3</sup>/g

Beberapa peneliti lain mencoba membuat ukuran ZIF-8 nanopartikel dan mengontrol morfologi kristal. Seperti yang dilaporkan oleh Pan dkk. (2011), disintesis ZIF-8 dalam pelarut air dengan perbandingan seng nitrat:MeIM 1:70 dan didiamkan dalam suhu kamar selama 12 jam. Hasil yang didapatkan yaitu terbentuk kristal ZIF-8 dengan ukuran partikel ~85 nm, volume mikropori sekitar 0,31 cm<sup>3</sup>/g dan luas area BET 1079 m<sup>2</sup>/g. Gross dkk. (2012) melakukan penelitian dengan menambahkan modulator trietilamin (TEA) dengan pelarut yang sama yaitu air. Perbandingan seng nitrat : MeIM : TEA adalah 1:8:8, 1:4:4, 1:16:16 dalam pelarut air. Kemudian larutan diaduk selama 10 menit dan didekantasi. Padatan dicuci dengan air kemudian didiamkan selama 12 jam. Larutan disentrifuge dan dicuci kembali dengan air. Setelah itu dikeringkan dalam oven dengan suhu 110°C dan divakum pada suhu 150°C selama 1 jam. Pada sintesis ini didapatkan *yield* sebesar 95%.

Peneliti lain menggunakan pelarut metanol yang berhasil dilaporkan oleh Venna dan Carreon (2010). Sintesis ZIF-8 dilakukan dengan mencampurkan seng nitrat heksahidrat dalam larutan metanol, serta mencampurkan 2-metilimidazol dalam larutan metanol. Lalu kedua larutan dicampur dan diaduk selama lima menit untuk mendapatkan campuran yang homogen. Larutan tersebut kemudian dipanaskan pada suhu 150°C dalam *autoclave* selama 5 jam. Kemudian padatan di sentrifugasi dan dicuci dengan metanol. Padatan dikeringkan pada suhu 75°C semalaman. Hasil dari karakterisasi didapatkan luas permukaan BET 1072 m<sup>2</sup>/g dan volume mikropori sebesar 0,53 cm<sup>3</sup>/g.

Ordonez dkk.(2010) mensintesis ZIF-8 dengan perbandingan seng nitrat dan MeIM 1:1. 3,1 gram Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dan 0.96

gram H-MeIM dilarutkan dalam 120 ml larutan DMF. Lalu dipanaskan pada suhu 100°C selama satu jam untuk menghilangkan kadar air, kemudian ditambahkan dengan 4 ml TEA dan diaduk hingga terbentuk larutan berwarna coklat terang. Campuran dipanaskan kembali pada suhu 140°C selama 6-8 jam dan didinginkan hingga terbentuk padatan berwarna coklat terang. Selanjutnya kristal dicuci dengan 50 ml larutan aktivasi yang bervariasi yaitu DMF dan metanol kemudian dikeringkan dalam udara terbuka, selanjutnya di vakum semalaman dengan suhu 240°C. Pada sintesis ini didapatkan *yield* 48%. Ukuran kristal 50-150 nm dengan luas permukaan BET 1300 m<sup>2</sup>/g.

### 2.3.3 Karakterisasi Sintesis ZIF-8

Karakterisasi sintesis ZIF-8 perlu dilakukan untuk mengetahui karakteristik kristal yang terbentuk baik dari ukuran pori, volume pori, luas permukaan, dan lain sebagainya,. Beberapa metode analisis yang digunakan untuk karakteristik ZIF-8 adalah Difraksi Sinar X (XRD), Spektrometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), *Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) dan Adsorpsi isoterm N<sub>2</sub>.

#### 2.3.3.1 Difraksi Sinar X (XRD)

Difraksi sinar-X (XRD) merupakan suatu teknik karakterisasi yang digunakan untuk identifikasi struktur kristal dari zeolit. Difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal, dimensi unit sel, derajat kristalinitas, dan berat molekul.(Rayalu dkk., 2005). Sampel yang dapat dianalisis oleh XRD berupa serbuk, padatan, film atau pita.Jumlah minimum sampel yang digunakan hanya beberapa milligram. Namun, jika sampel yang digunakan mencapai 1 gram maka akurasi yang diperoleh akan lebih besar (Sibilia dkk., 1996).

Ketika suatu berkas sinar-X ditembakkan pada permukaan kristal pada sudut  $\theta$ , sebagian sinar akan dihamburkan oleh lapisan-lapisan atom dipermukaan.Bagian yang tidak



dihamburkan akan menembus menuju lapisan kedua atom-atom dan dihamburkan sebagian. Sinar-X yang dipantulkan oleh bidang kristal akan diterima oleh detektor sehingga muncul puncak dalam difraktogram. Hukum yang sesuai dengan proses pemantulan tersebut dikenal dengan Hukum Bragg. Persamaan Hukum Bragg didefinisikan pada persamaan 2.1

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.1)$$

Keterangan :

$n$  = tingkat difraksi (0, 1, 2, 3,...)

$\lambda$  = panjang gelombang sinar (nm)

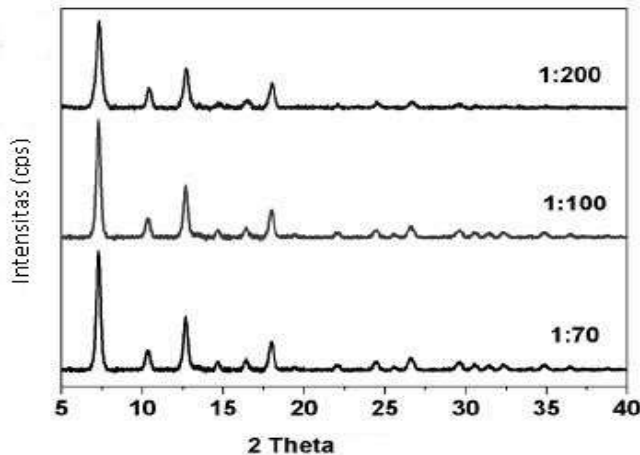
$d$  = Jarak antara tiap satuan bidang kisi atom pada kisi kristal

$\theta$  = Sudut difraksi

Nilai  $d$  (jarak antara bidang kisi) dan harga sudut  $2\theta$  digunakan sebagai dasar untuk identifikasi dan menentukan fasa kristal padatan (Rayalu dkk.,2005). Intensitas akan bertambah tinggi pada nilai  $2\theta$  yang terjadi difraksi, intensitas yang tinggi menghasilkan puncak-puncak pada nilai  $2\theta$  tertentu dalam difraktogram. Pada difraktogram terdapat puncak yang lebar dan puncak yang sempit. Pelebaran puncak dapat diartikan sebagai material amorph, butiran yang sangat kecil dan bagus, atau material yang memiliki ukuran kristal sangat kecil yang melekat pada struktur matriks yang amorph (Rakhmatullah dkk.,2007).

Difraktogram ZIF-8 dengan metode hidrotermal dapat dilihat pada Gambar 2.6. Gambar 2.6 menunjukkan hasil karakterisasi yang dilakukan oleh Pan dkk.(2011) menggunakan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan MeIM dalam 80 gram air distilasi dengan perbandingan seng nirat:MeIM 1:70, 1:100, 1:200 dipanaskan hingga 300°C selama 24 jam. Kemudian disentrifugasi dan dicuci dengan air distilasi sebanyak 3 kali. Difraktogram ZIF-8 hasil sintesis menunjukkan semakin besar perbandingan logam dan ligan maka intensitas yang dihasilkan juga semakin besar.

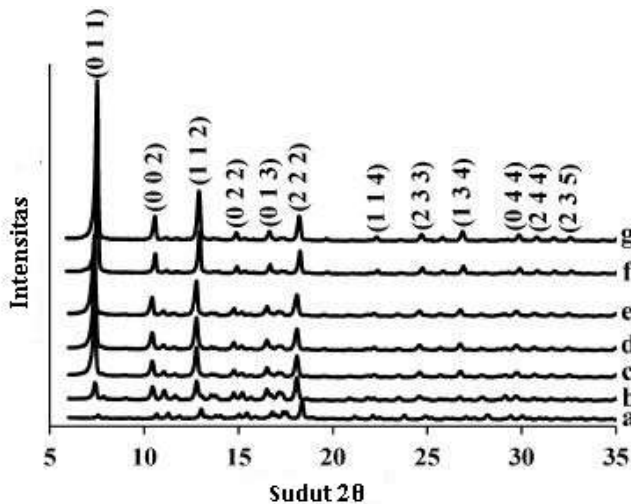




Gambar 2.6 Difraktogram Zeolitic Imidazolate Framework-8

(Pan dkk., 2011)

Difraktogram ZIF-8 dengan metode solvotermal dapat dilihat pada Gambar 2.7 yang menunjukkan hasil karakterisasi ZIF-8 yang dilakukan oleh Venna dkk. (2010) menggunakan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan MeIM dalam pelarut metanol. Kemudian larutan diaduk dengan variasi waktu yaitu 20 menit, 30 menit, 40 menit, 50 menit, 60 menit, 12 jam dan 24 jam. Pada difraktogram muncul puncak karakteristik pada  $2\theta = 7,29^\circ$  dengan intensitas kuat, puncak pada  $10,32^\circ$  dan  $12,65^\circ$  dengan intensitas sedang, puncak pada  $16,50^\circ$  dan  $18,10^\circ$  dengan intensitas lemah. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu pengadukan maka intensitasnya juga semakin besar.



Gambar 2.7 Difraktogram ZIF-8 dengan metode solvotermal

(Venna dkk.,2010)

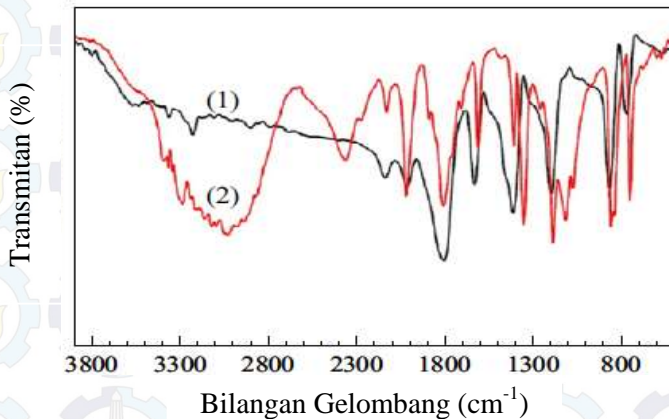
### 2.3.3.2 Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)

Spektroskopi FTIR merupakan metode untuk mengidentifikasi material, menentukan komposisi dari campuran dan memberikan informasi dalam memperkirakan gugus fungsi dengan gelombang inframerah yang memiliki rentang panjang gelombang 2,5 - 25  $\mu\text{m}$  dan rentang frekuensinya adalah 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Sampel yang digunakan biasanya berupa cairan, padatan, atau gas dengan ukuran sampel beberapa milligram saja. Analisis dengan metode ini biasanya berdasarkan dengan molekul yang memiliki frekuensi yang spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi. (Sibiliadkk., 1996)

Spektrofotometer FTIR merupakan instrument dengan prinsip pengumpulan spektra infra merah. Prinsip kerja alat

tersebut adalah sampel diletakkan kedalam berkas radiasi IR, sinar inframerah dengan frekuensi yang bervariasi dari sumber sinar interferometer. Sampel mengabsorpsi radiasi pada frekuensi yang sesuai dengan frekuensi vibrasi molecular dan meneruskan ke seluruh frekuensi lain. Spektrometer IR mengukur frekuensi dari radiasi terabsorpsi. Setelah melewati sampel, sinyal yang terukur berupa interferogram yang diolah menggunakan metode matematika *Fourier Transform*, sehingga dihasilkan spektrum yang sama dengan spektrum dari alat spektroskopi inframerah konvensional (Ramachandradkk.,2002)

Contoh spektra IR ditunjukkan pada Gambar 2.8. Gambar 2.8 menunjukkan bahwa terdapat perbedaan spektra antara ZIF-8 dengan MeIM yaitu pada bilangan gelombang  $3400\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$  terdapat pita lebar dan kuat yang menunjukkan ikatan hidrogen pada N-H, sedangkan puncak tersebut tidak ada pada spektra ZIF-8 sehingga menunjukkan 2-metilimidazol telah sepenuhnya terprotonasi selama pembentukan struktur ZIF-8. (Nguyen dkk.,2012)



Gambar 2.8 Spektra ZIF-8 (1) dan 2-metilimidazol (2)

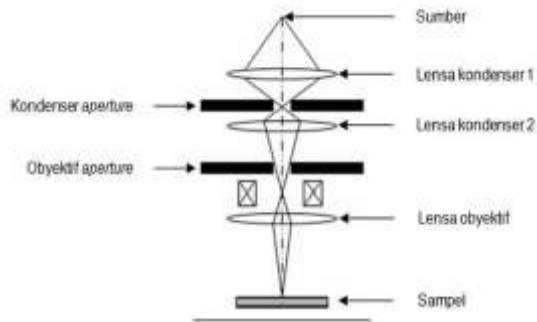
### 2.3.3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

*Scanning Electron Microscopy* (SEM) merupakan suatu instrumen sejenis mikroskop yang menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya untuk melihat benda dengan resolusi tinggi. Fungsi dari instrumen ini adalah untuk mengetahui mikrostruktur (termasuk porositas dan bentuk retakan) benda padat. SEM menghasilkan gambar ke dalam bidang 300-600 kali lebih baik daripada mikroskop optik dan dapat menghasilkan gambar tiga dimensi. (Whymann dkk., 1994).

Berkas sinar elektron dihasilkan dari filamen yang dipanaskan yang disebut dengan *electron gun*. Gelombang elektron ini terkondensasi di lensa kondensor (*condenser lens*) dan terfokus sebagai titik jelas oleh lensa objektif (*objective lens*). *Scanning coil* yang diberi energi menyediakan medan magnetik bagi sinar elektron. Berkas sinar elektron yang mengenai cuplikan menghasilkan elektron sekunder dan dikumpulkan oleh detektor sekunder atau detektor *backscatter*. Gambar yang dihasilkan terdiri dari ribuan titik berbagai intensitas pada permukaan CRT (*Cathode Ray Tube*) sebagai topografi gambar. (Kroschwitz dkk., 1990).

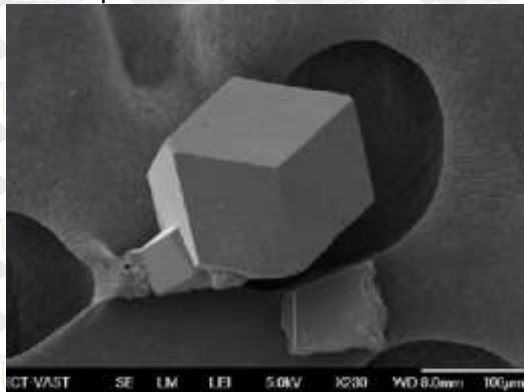
SEM tersusun dari beberapa bagian utama. Bagian-bagian tersebut antara lain penembak elektron (*electron gun*) yang biasanya berupa filamen yang terbuat dari unsur yang mudah melepas elektron. Selain itu SEM dilengkapi dengan lensa untuk elektron berupa lensa magnetis karena elektron yang bermuatan negatif dapat dibelokkan medan magnet. (Gedde dkk., 1995). Terdapat tiga tahap preparasi sampel yang digunakan untuk melakukan karakterisasi SEM yaitu: pellet dipotong menggunakan gergaji intan, kemudian seluruh kandungan air dibersihkan. Selanjutnya cuplikan dikeringkan pada suhu 60°C minimal 1 jam. Tahap terakhir adalah sampel non-logam harus dilapisi emas tipis. Setelah itu, sampel dapat langsung dimasukkan dalam ruang sampel (Gedde dkk., 1995).





Gambar 2.9 Komponen alat *Scanning Electron Microscopy*  
(Gedde dkk., 1995)

Gambar 2.10 merupakan hasil SEM dari sintesis ZIF-8 yang menunjukkan bentuk yang baik dan kualitas tinggi dari kristal kubus ZIF-8 yang dilaporkan oleh Nguyen dkk. (2011). Sintesis dilakukan dengan mencampurkan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan 2-metilimidazol dalam pelarut DMF pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Pada gambar tersebut menggunakan perbesaran 230 kali. Hasil yang didapatkan berupa kristal berbentuk kubus dengan ukuran partikel  $42\ \mu\text{m}$ .



Gambar 2.10 Morfologi dari sampel ZIF-8  
(Nguyen dkk., 2011)

#### **2.3.3.4 Energy Dispersive X-Ray (EDX)**

*Energy Dispersive X-Ray* (EDX) merupakan pengukuran dari pancaran sinar-X selama penembakan elektron pada SEM untuk menentukan komposisi kimia suatu material dalam skala mikro dan skala nano. Dengan adanya energi sinar-X yang dipancarkan dari area tereksitasi oleh berkas elektron komposisi unsur pada sampel dapat diketahui. Jika energi yang diberikan cukup besar menumbuk sampel dapat menyebabkan terjadinya emisi sinar-X yang khas untuk tiap unsur dimana energi dan intensitasnya bergantung pada komposisi unsur dalam sampel. Cho dkk. (2013) telah mempublikasikan komposisi penyusun ZIF-8 yang terdiri dari unsur karbon, nitrogen, dan hidrogen (Cho dkk., 2013).

#### **2.3.3.5 Adsorpsi Desorpsi Nitrogen**

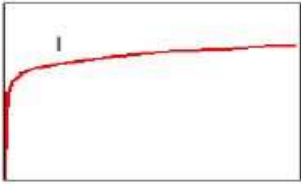

Adsorpsi gas nitrogen merupakan metode yang menggunakan prinsip adsorpsi untuk analisis struktur dan permukaan poripadatan. Informasi yang dapat diperoleh adalah mengenai densitas padatan, prosentase porositas, volume pori atau distribusi ukuran pori, volume pori total, ukuran pori rata-rata dan luas permukaan spesifik. Pada analisis adsorpsi gas dikenal dua istilah umum yaitu adsorbat dan adsorben. Adsorbat merupakan zat yang teradsorb pada permukaan material padatan, Sedangkan adsorben merupakan material padatan yang mampu menyerap adsorbat. Pada analisis ini adsorbat yang digunakan adalah gas seperti Nitrogen ( $N_2$ ), Krypton (Kr), dan karbondioksida ( $CO_2$ ), sedangkan material padatan yang dianalisis berperan sebagai adsorben seperti zeolit, oksida logam, maupun karbon aktif. (Sing dan Gregg., 1982).


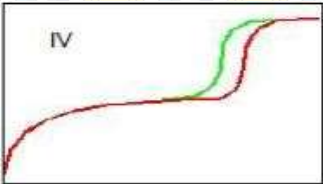
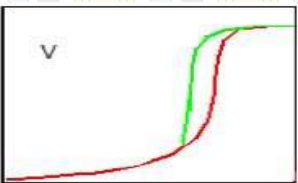

Metode analisis gas yang menggunakan gas nitrogen ( $N_2$ ) atau krypton (Kr) biasanya digunakan untuk menganalisis material mikropori dan mesopori. Gas nitrogen ( $N_2$ ) atau krypton (Kr) digunakan selama analisis karena kedua gas tersebut bersifat inert. Adsorpsi berlangsung secara fisik pada suhu rendah 77 K dan tekanan vakum. Pada kondisi ini gas lebih mudah teradsorb

pada permukaan material. Luas permukaan material yang dianalisis diukur dari jumlah molekul yang terdeposit (teradsorb) pada lapisan monolayer, sedangkan ukuran pori ditentukan oleh tekanan kondensasi gas dalam pori-pori padatan. (Sing,dkk.1982).

Berdasarkan ukuran porinya, material padatan dikelompokkan menjadi 3 jenis, yaitu material mikropori (diameterpori<2nm), material mesopori (diameter pori 2-50 nm), dan material makropori (diameter pori >50 nm). Pemilihan metode analisis struktur pori disesuaikan dengan karakter material yang dihasilkan. Dari hasil adsorpsi nitrogen menghasilkan grafik adsorpsi isoterm yang terdiri dari berbagai tipe, yaitu tipe I - VI yang ditunjukkan pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Tipe grafik adsorpsi isotermal

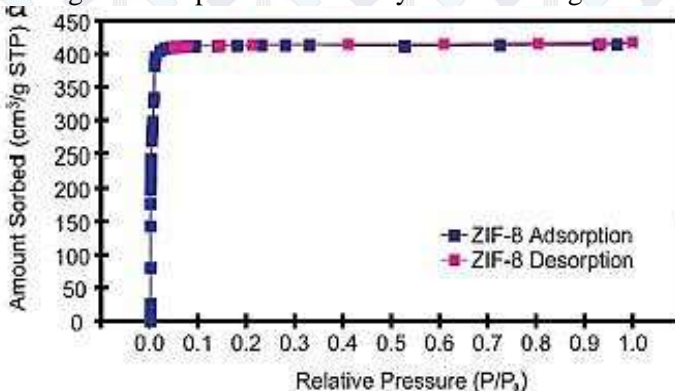
No.	Gambar Tipe Grafik	Keterangan
1.		Type I Tipe ini khas untuk terjadinya fisisorpsi gas pada padatan mikropori dan kemisorpsi isotermal
2.		Type II Tipe ini biasanya terlihat dari adsorpsi pada padatan non pori

3.		<p>Tipe III</p> <p>Grafik ini khas untuk uap, misalnya air pada padatan hidrofobik</p>
4.		<p>Tipe IV</p> <p>Tipe ini memperlihatkan loop histerisis yang disebabkan oleh kondensasi kapiler dalam mesopori. Tipe ini khas untuk material mesopori</p>
5.		<p>Tipe V</p> <p>Grafik ini juga khas untuk uap seperti halnya tipe III tetapi terlihat adanya loop histerisis yang juga disebabkan oleh kondensasi kapiler pada mesopori</p>
6.		<p>Tipe VI</p> <p>Grafik isothermal tipe ini seperti anak tangga, biasanya terlihat untuk adsorpsi nitrogen pada karbon tertentu.</p>

(Sumber : Hirscher, 2009; Sing and Gregg, 1982)



Gambar 2.11 menunjukkan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada kristal ZIF-8 yang dilakukan oleh Park dkk. (2006) dengan mencampurkan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan 2-metilimidazol dalam pelarut DEF. Dari gambar tersebut menunjukkan grafik adsorpsi isothermal tipe I yang menunjukkan bahwa sampel ZIF-8 yang dihasilkan merupakan mikropori dengan luas permukaan  $1810 \text{ m}^2/\text{g}$  dan luas permukaan BET yaitu  $1630 \text{ m}^2/\text{g}$ .



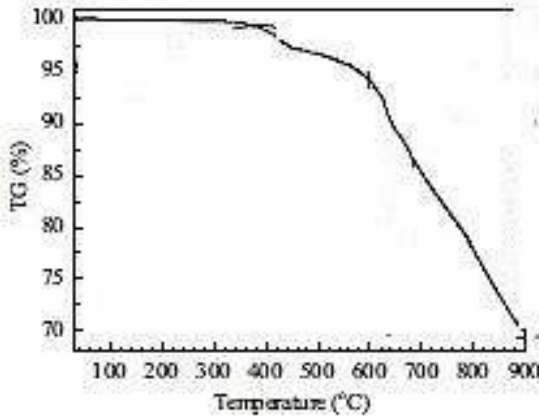
Gambar 2.11 Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen yang dilakukan pada kristal ZIF-8

(Park dkk.,2006)

### 2.3.3.6 Thermal Gravimetry Analysis (TGA)

Metode *Thermal Gravimetry Analysis (TGA)* merupakan suatu metode analisis yang menggunakan prinsip termal dimana pengukuran dilakukan berdasarkan pengurangan massa sampel yang diukur secara kontinu sebagai fungsi suhu maupun pada kecepatan tetap (West dkk., 1999). Analisis TGA bertujuan untuk memberikan informasi produk akhir suatu material. Komponen TGA terdiri dari *microbalance* yang dikelilingi dengan *furnace* dilengkapi dengan komputer yang berfungsi memonitoring stabilitas panas dan perubahan massa pada sampel dan pada akhirnya akan mengetahui komposisi awal dan akhir dari suatu senyawa (Dann dkk.,2002).

Pada kristal ZIF-8 yang dianalisa menggunakan TGA yang telah dilakukan oleh Nguyen dkk. (2012) menunjukkan bahwa ZIF-8 mengalami penurunan massa pada suhu 200-400°C (Gambar 2.12) dan stabil pada suhu 400°C.



Gambar 2.12 Kurva TGA ZIF-8

(Nguyen dkk.,2012)

Penelitian lain yang dilakukan Park dkk. (2006) menunjukkan bahwa pada suhu 150–200°C massa ZIF-8 mengalami penurunan karena adanya pelepasan air secara fisis. Sedangkan pada suhu 550°C ZIF-8 mengalami ketidakstabilan sehingga pada suhu tersebut massa ZIF-8 juga mengalami penurunan.

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan untuk sintesis ZIF-8 adalah gelas vial, gelas beaker, spatula, kaca arloji, neraca analitik, labu ukur, pipet ukur, pipet volum, pipet tetes, *hotplate magnetic stirrer*, *magnetic stirrer*, termometer, dan *sentrifuge*. Sedangkan alat yang digunakan untuk karakterisasi ZIF-8 hasil sintesi adalah Spektrofotometer difraktometer Phillips X'Pert PN-1830 X-ray, *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Zeiss EVO MA 10, *Micromeritic Surface Area Analyzer Quantachrome*, *Thermogravimetry Analyzer* (TGA-METTLER TOLEDO)

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99%), 2-metilimidazol (MeIM, Sigma Aldrich, 99%), Metanol (MeOH, Merck, 99,9%) dan Trietilamin (TEA).

#### **3.2 Prosedur Kerja**

##### **3.2.1 Sintesis Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8)**

Metode sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8) pada penelitian ini merupakan penggabungan metode solvothermal dalam pelarut metanol (Venna dan Carreon, 2010) dan penambahan trietilamin (TEA) (Gross dkk., 2012). Adapun perbandingan mmol seng nitrat : pelarut : TEA divariasi seperti Tabel 3.1

Tabel 3.1 Tabel variasi seng nitrat : MeIM: TEA

Sampel ke-	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	MeIM (mol)	TEA (mol)
1	1	2	1
2	1	2	2
3	1	2	4
4	1	2	8

Sintesis ZIF-8 dilakukan dengan membuat larutan seng nitrat dan 2-metilimidazol. Larutan seng nitrat dibuat dengan mencampurkan 0,45 gram  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dalam 16,95 gram metanol. Larutan 2-metilimidazol dibuat dengan mencampurkan 0,25 gram 2-metilimidazol dan 0,15 gram TEA (sesuai variasi) dalam 16,5 gram metanol. Kemudian larutan seng nitrat direaksikan dengan larutan 2-metilimidazol di dalam botol duran tertutup dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama lima menit agar larutan homogen. Setelah itu larutan dipanaskan dalam keadaan tertutup rapat pada suhu 70 °C dalam waktu 24 jam. Endapan yang terbentuk kemudian didinginkan dan didekantasi. Endapan dicuci dengan metanol sebanyak tiga kali. Dikeringkan pada suhu 60 °C selama 3 jam. Kemudian dilakukan karakterisasi hasil sintesis.

### 3.2.2 Karakterisasi Hasil Sintesis ZIF-8

Hasil sintesis ZIF-8 dikarakterisasi dengan menggunakan difraktometer untuk pengujian fasa, Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) untuk mengidentifikasi gugus fungsi, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi permukaan ZIF-8, *Micromeritic Surface Area Analyzer* digunakan untuk menghitung luas permukaan hasil sintesis ZIF-8, serta *Thermogravimetry Analyzer* (TGA) untuk mengetahui kestabilan termal dari ZIF-8.



### 3.2.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi dengan XRD dilakukan dengan menempatkan sampel sebanyak  $\pm 0,2$  gram pada *sample holder* lalu disinari dengan sumber sinar Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) pada  $2\theta$  sebesar  $5 - 40^\circ$  dan kecepatan scan  $0,020^\circ$ . Data yang diperoleh yaitu  $2\theta$  dan intensitas puncak difraksi dari sampel serta harga  $d$  *spacing*. Data tersebut kemudian dicocokkan dengan referensi.

### 3.2.2.2 Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Analisis menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dilakukan dengan mencampurkan sampel kedalam KBr dengan komposisi sampel 1% terhadap total campuran. Campuran tersebut kemudian ditumbuk pada mortal agat hingga homogeny, setelah itu ditempatkan dalam pellet holder beberapa milligram sehingga terbentuk pellet. Pellet tersebut kemudian dimasukkan pada alat FTIR dan dilakukan karakterisasi pada bilangan gelombang antara  $4000 \text{ cm}^{-1}$  sampai  $400 \text{ cm}^{-1}$  dengan resolusi  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

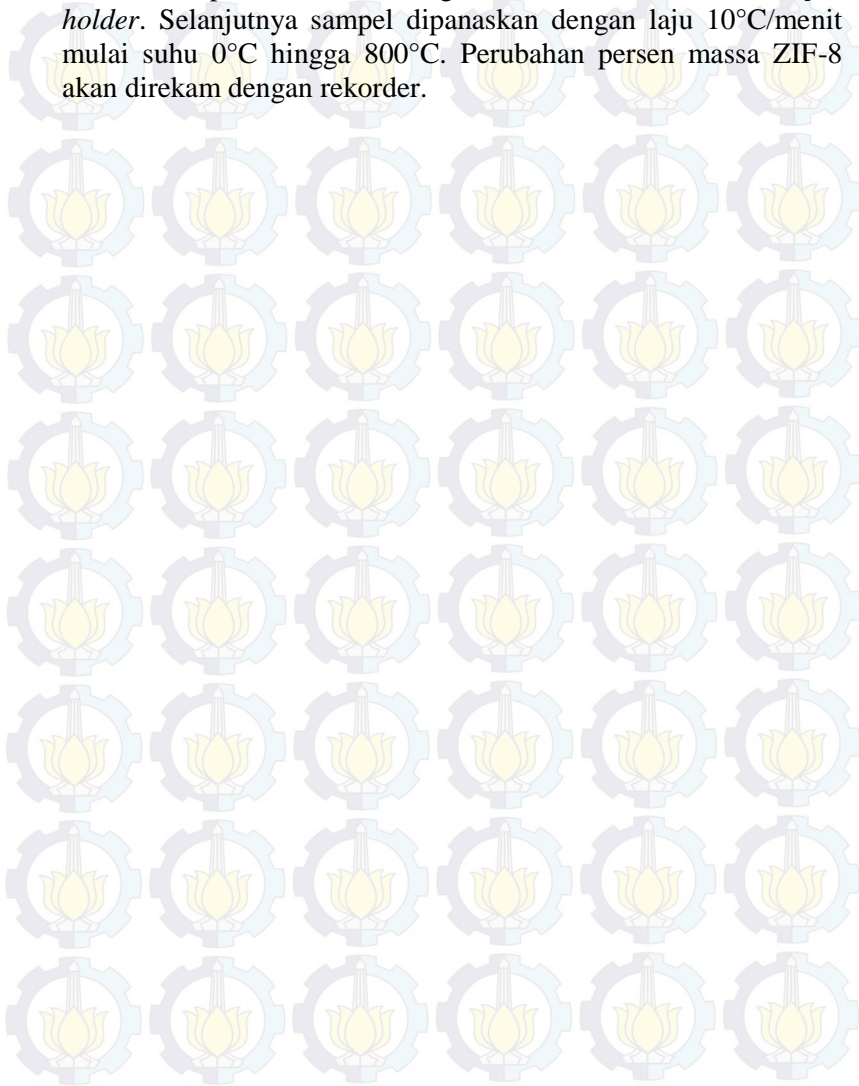
Dilakukan preparasi sampel terlebih dahulu sebelum dilakukan analisis dengan meletakkan sedikit sampel pada permukaan *sample holder* yang telah diberi *carbon tipe*, lalu dilakukan coating pada sampel (dilapisi emas tipis). Setelah itu dilakukan preparasi sampel, kemudian dimasukkan kedalam ruang sampel dan dilakukan perbesaran gambar antara 500-2000 kali.

### 3.2.2.4 Adsorpsi Desorpsi Nitrogen

Sampel diambil  $\pm 0,5$  gram kemudian dimasukkan pada pipa adsorpsi gas nitrogen pada alat *Micromeritic Surface Area Analyzer*. Adsorpsi gas nitrogen dimulai untuk mendapatkan data nilai  $P/P_0$  dan nilai transformasi BET  $[1/W\{P_0/P-1\}]$  yang digunakan untuk menghitung luas permukaan.

### 3.2.2.5 Analisa Termal (TGA)

Sampel diambil  $\pm 10$  mg dan dimasukkan dalam *sample holder*. Selanjutnya sampel dipanaskan dengan laju  $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$  mulai suhu  $0^{\circ}\text{C}$  hingga  $800^{\circ}\text{C}$ . Perubahan persen massa ZIF-8 akan direkam dengan rekorder.



## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

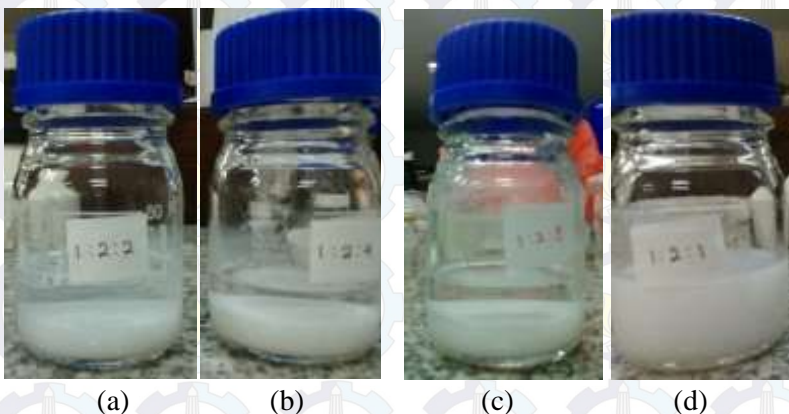
Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8) menggunakan metode solvothermal pada suhu 70°C selama 24 jam dengan penambahan modulator trietilamin (TEA). Penambahan modulator TEA dilakukan untuk mengetahui pengaruh penambahan modulator TEA pada kristalinitas, morfologi permukaan, luas permukaan dan stabilitas termal yang dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi desorpsi nitrogen.

#### **4.1 Sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8)**

Pada penelitian ini sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8) dilakukan dengan mencampurkan larutan seng nitrat dengan ligan organik 2-metilimidazol dalam pelarut metanol dengan variasi perbandingan mol logam :ligan : TEA yaitu 1:2:1, 1:2:2, 1:2:4, dan 1:2:8. Metode ini merupakan modifikasi metode sintesis ZIF-8 yang dilakukan oleh Alifah (2013) serta Gross dkk.(2012). Modifikasi yang dilakukan yaitu penambahan trietilamin (TEA) yang dilakukan oleh Gross dkk. (2012) dalam pelarut air dengan perbandingan mol logam : ligan : TEA = 1:4:4, 1:8:8, 1:16:16 mendapatkan morfologi yang teratur, sedangkan penelitian tugas akhir yang dilakukan oleh Alifah. (2013) menggunakan pelarut metanol dengan perbandingan logam: ligan = 1: 8 dihasilkan morfologi permukaan kristal ZIF-8 yang dihasilkan tidak teratur.

Sintesis dimulai dengan membuat larutan seng nitrat dengan pencampuran  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kedalam pelarut metanol. Kemudian dicampurkan larutan 2-metilimidazol dengan TEA ke

dalam pelarut metanol dengan variasi perbandingan mol  $\text{Zn}^{2+}$  : 2-mIm : TEA = 1:2:1, 1:2:2, 1:2:4 dan 1:2:8. Selanjutnya direaksikan kedua larutan kedalam botol duran yang tertutup dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 5 menit agar campuran menjadi homogeny dan terbentuk campuran putih keruh. Campuran tersebut kemudian dipanaskan pada suhu  $70^{\circ}\text{C}$  selama 24 jam. Setelah itu campuran dibiarkan pada suhu kamar hingga terbentuk dua lapisan dan menghentikan proses rekristalisasi. Lapisan bawah terbentuk padatan halus berwarna putih dan lapisan atas berbentuk larutan bening untuk perbandingan 1:2:2, 1:2:4 dan 1:2:8 (Gambar 4.1 (a), (b), dan (c)), sedangkan untuk perbandingan 1:2:1 tidak terbentuk 2 fasa dan berwarna putih keruh. (Gambar 4.1 (d)). Padatan halus yang berwarna putih tersebut kemungkinan adalah kristal ZIF-8.



Gambar 4.1 Proses sintesis ZIF-8 setelah pemanasan pada suhu  $70^{\circ}\text{C}$  selama 24 jam. (a), (b), dan (c) terbentuk endapan warna putih, (d) larutan masih keruh.

Campuran didekantasi untuk memisahkan endapan dari filtratnya. Endapan dicuci dengan metanol untuk menghilangkan sisa pelarut metanol yang terikat pada kristal ZIF-8 dan dibiarkan



selama 24 jam. Pencucian dengan metanol dilakukan tiga kali dan masing-masing didiamkan selama 24 jam. Pencucian dengan metanol dapat dilihat pada Gambar 4.2. Kemudian didekantasi untuk memisahkan padatan dengan larutan metanol.



Gambar 4.2 Endapan direndam dalam metanol selama 24 jam

Setelah dilakukan dekantasi dilakukan pengeringan pada kondisi vakum dengan suhu  $60^{\circ}\text{C}$  selama 3 jam yang bertujuan untuk menyerap sisa pelarut metanol yang terjebak dalam kerangka ZIF-8 dan mempercepat proses pengeringan. Selanjutnya dilakukan proses pengeringan kembali pada suhu  $100^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam untuk pengeringan lebih lanjut. Sehingga didapatkan kristal berwarna putih yang kemudian dihaluskan dengan mortal agat, sehingga didapatkan produk berupa serbuk halus berwarna putih yang dapat dilihat pada Gambar 4.3.

Padatan berupa serbuk putih ditimbang untuk mengetahui massa dari masing-masing produk dengan variasi perbandingan  $\text{Zn}^{2+} : \text{MeIM} : \text{TEA}$  yang ditunjukkan pada Tabel 4.1 yang menunjukkan bahwa semakin besar TEA yang ditambahkan maka sampel yang dihasilkan semakin banyak. Hal ini dikarenakan ketika penambahan TEA, maka deprotonasi dari ligan akan semakin mudah sehingga  $\text{Zn}^{2+}$  akan lebih banyak berinteraksi

dengan 2-MeIM dan dihasilkan massa padatan yang lebih banyak (Nordin,dkk.2014)



Gambar 4.3 Padatan hasil sintesis dengan variasi penambahan TEA

Tabel 4.1 Massa produk ZIF-8 dengan varian perbandingan  $\text{Zn}^{2+}$  : MeIM : TEA

No.	Perbandingan	Massa (g)
1	1 : 2 : 1	0,0252 g
2	1 : 2 : 2	0,3422 g
3	1 : 2 : 4	0,3838 g
4	1 : 2 : 8	0,3840 g

Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Gross dkk.(2012) yang melaporkan bahwa semakin banyak TEA yang ditambahkan maka ZIF-8 hasil sintesis yang didapat juga semakin banyak. Selanjutnya sampel dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan adsorpsi desorpsi untuk mengetahui kristalinitas, morfologi permukaan, dan luas permukaan dari produk.

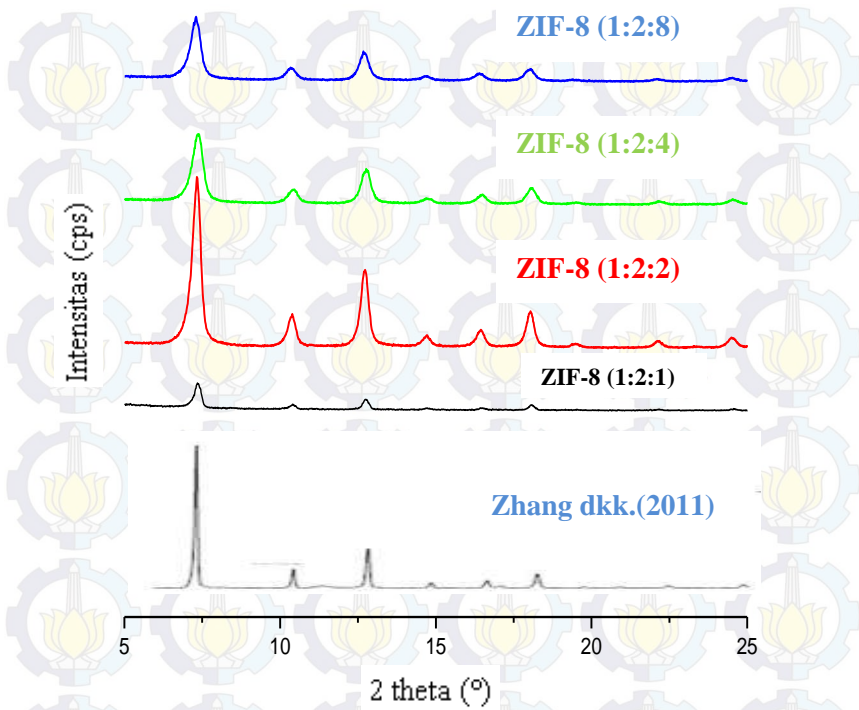
## **4.2 Karakterisasi Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8)**

Padatan ZIF-8 yang telah diperoleh dengan variasi penambahan TEA 1:2:1, 1:2:2, 1:2:4 dan 1:2:8 dalam pelarut metanol dengan pemanasan selama 24 jam yang kemudian dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi desorpsi  $N_2$ .

### **4.2.1 Hasil Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD)**

Karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dilakukan untuk mengetahui kristalinitas dan struktur kristal ZIF-8 hasil sintesis. Pola difraksi dimonitor pada  $2\theta = 5 - 5^\circ$  dengan panjang gelombang radiasi  $Cu\ K\alpha$  ( $1,54056\ \text{\AA}$ ) yang menghasilkan puncak-puncak karakteristik utama dari kristal ZIF-8 dengan intensitas yang bervariasi. Pola difraksi sinar-X dari karakterisasi ZIF-8 dalam penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.4.

Pada difraktogram, sampel hasil sintesis dengan penambahan TEA 1:2:1, 1:2:2, 1:2:4, dan 1:2:8 menunjukkan puncak-puncak karakteristik utama dari kristal ZIF-8 pada sudut  $2\theta = 7,34^\circ$ ;  $10,39^\circ$ ;  $12,7^\circ$ ;  $16,4^\circ$ ; dan  $18,01^\circ$ . Puncak-puncak karakteristik tersebut sesuai dengan yang telah dilaporkan oleh Zhang dkk.(2010) yang muncul pada  $2\theta$  sebesar  $7,29^\circ$  dengan intensitas kuat,  $10,32^\circ$  dan  $12,65^\circ$  dengan intensitas sedang,  $16,50^\circ$  dan  $18,01^\circ$  dengan intensitas lemah. Akan tetapi, hasil sintesis dengan penambahan TEA 1:2:1 memiliki intensitas yang sangat lemah pada puncak dengan  $2\theta = 7,3^\circ$  dan  $12,65^\circ$ . Hal ini dikarenakan pada penambahan trietilamin (TEA) yang sedikit mengakibatkan TEA belum cukup kuat untuk mende protonasi ligan, sehingga ligan tidak cukup kuat berikatan dengan  $Zn^{2+}$ .



Gambar 4.4 Pola difraksi sinar-X sampel hasil sintesis ZIF-8 dan penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk (2011)

Dari hasil XRD bisa didapatkan kristalinitas yang didasarkan pada metode perhitungan yang dilakukan oleh Venna dkk. (2010). Perhitungan prosentase kristalinitas relatif dilakukan dengan membagi luas total daerah dibawah kurva dengan total luas sampel dibawah kurva yang paling besar pada  $2\theta = 7,3^\circ$ . Intensitas pada pola difraksi sinar-X menunjukkan tingkat kristalinitas, semakin tinggi kristalinitas maka akan semakin besar



ukuran partikelnya (HORIBA Scientific., 2010). Hubungan kristalinitas sampel ZIF-8 dengan variasi penambahan trietilamin dapat dilihat pada Tabel 4.2. Perhitungan kristalinitas relatif kristal ZIF-8 dapat dilihat pada Lampiran B (halaman 66)

Tabel 4.2 Hubungan kristalinitas sampel ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi penambahan trietilamin (TEA)

Variasi Penambahan Trietilamin (TEA)	$2\theta (^{\circ})$	Luas Area total	Kristalinitas (%)
1 : 2 : 1	7,35	709,911	18,8
1 : 2 : 2	7,34	3762,333	100
1 : 2 : 4	7,38	2103,423	55,91
1 : 2 : 8	7,30	1811,76	48,15

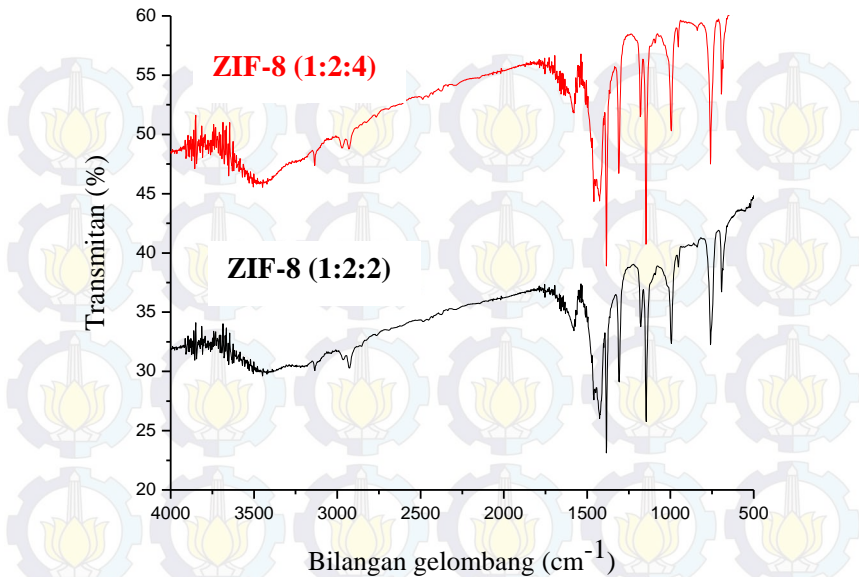
Berdasarkan hasil difraktogram menunjukkan ZIF-8 hasil sintesis yang memiliki luas area dibawah kurva paling besar adalah perbandingan 1 : 2 : 2 sehingga digunakan sebagai standar pembanding dan kristalinitasnya diasumsikan sebesar 100%. Berdasarkan Tabel 4.2 menunjukkan bahwa pada perbandingan 1:2:1 memiliki kristalinitas yang paling rendah hal ini dikarenakan pada variasi tersebut struktur kristal ZIF-8 yang terbentuk belum teratur. Sedangkan semakin besar penambahan trietilamin (TEA) maka kristalinitasnya semakin kecil. Penurunan kristalinitas ini dimungkinkan terjadinya perubahan struktur kristal menjadi tidak teratur.

#### 4.2.2 Hasil Karakterisasi dengan Spektroskopi Inframerah

Analisis menggunakan spektroskopi inframerah dilakukan untuk mendapatkan informasi mengenai struktur molekul yang terbentuk dengan mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam kristal ZIF-8. Hasil spektra serapan sinar inframerah yang dihasilkan pada penelitian ini berbentuk kurva bilangan gelombang terhadap absorbansi atau transmitan (%) pada bilangan gelombang 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . Puncak-puncak

karakteristik ZIF-8 hasil sintesis yang telah dilakukan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 4.5

Spektrum ZIF-8 hasil sintesis menunjukkan munculnya pita yang tajam pada daerah sekitar  $421\text{ cm}^{-1}$  dengan intensitas kuat menunjukkan adanya *stretching* Zn-N. Hal ini mengindikasikan bahwa didalam sampel ZIF-8 terbentuk ikatan antara seng dan nitrogen.(Nguyen dkk., 2012). Selain itu, terdapat pita C-H  $\text{sp}^3$  pada bilangan gelombang antara  $2925\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$  dan C-H  $\text{sp}^2$  pada bilangan gelombang antara  $3000\text{--}3140\text{ cm}^{-1}$  (Pavia dkk., 2001). Pita serapan yang muncul pada daerah bilangan gelombang  $1145\text{ cm}^{-1}$  adalah C-N aromatis dan vibrasi tekuk C-N muncul pada daerah bilangan gelombang  $995\text{ cm}^{-1}$  dan vibrasi *stretching* C=N dengan intensitas lemah muncul pada pita serapan dengan panjang gelombang  $1579\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$  (Lanchas dkk., 2012). Puncak-puncak karakteristik dari hasil sintesis menghasilkan puncak-puncak karakteristik yang sama dengan hasil sintesis Zhang dkk (2011). Hasil ini menunjukkan bahwa padatan yang dihasilkan merupakan material ZIF-8. Perbandingan spektra hasil sintesis ZIF-8 yang dilakukan dalam penelitian dengan referensi yang telah ada (Lanchas dkk., 2012; Nguyen dkk., 2012; dan Ordonez dkk., 2010) dapat dilihat pada Tabel 4.3



Gambar 4.5 Spektra FTIR sampel ZIF-8 hasil sintesis

Pada sampel ZIF-8 yang disintesis dengan rasio molar 1:2:4 dan 1:2:2 terdapat pita serapan yang lebar namun intensitasnya lemah pada bilangan gelombang dari 3400 hingga 3000 cm<sup>-1</sup>. Puncak ini mengindikasikan bahwa masih terdapat pengotor yang terdapat dalam sampel atau ketika preparasi sampel, sehingga muncul puncak pada bilangan gelombang 3500-3000 cm<sup>-1</sup>. (Kida dkk., 2013)

Tabel 4.3 Bilangan gelombang spektra FTIR pada padatan ZIF-8 dibandingkan dengan spektra menurut referensi (Lanchas dkk.,2012; Nguyen dkk.,2012; dan Ordonez dkk.,2010)

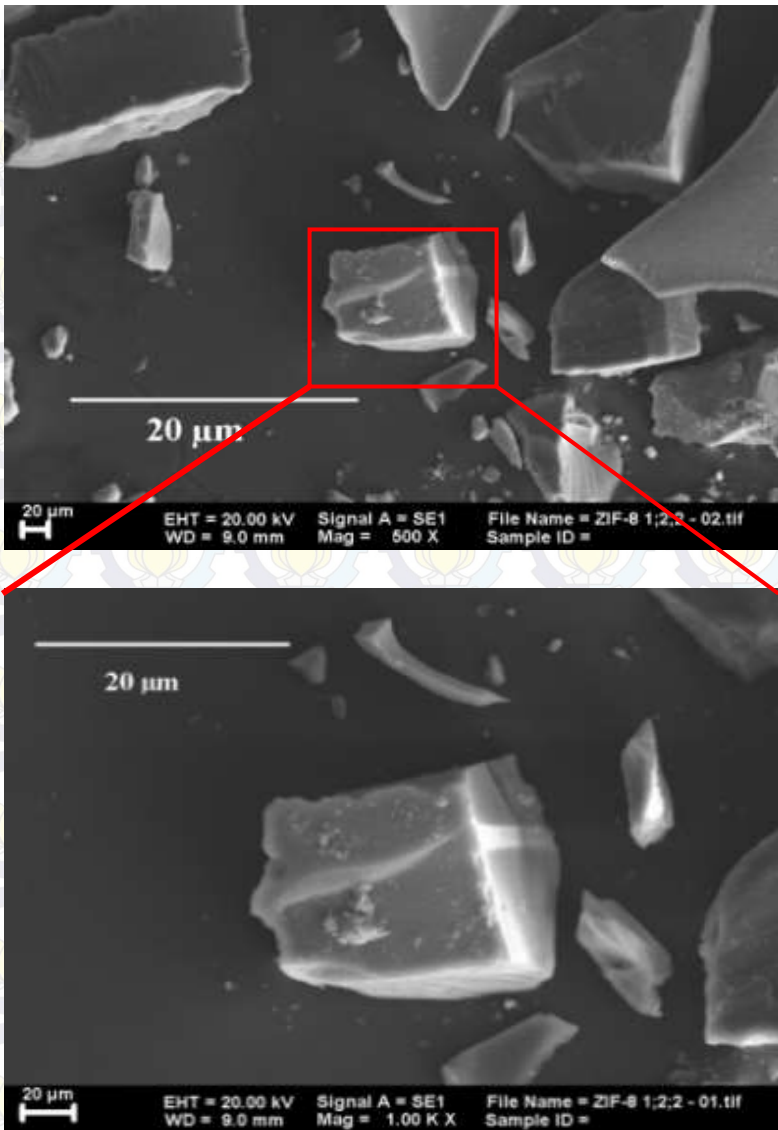
No.	Nilai Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )			Keterangan
	Referensi	ZIF-8 (1 : 2 : 2)	ZIF-8 (1 : 2 : 4)	
1.	421	420	420	<i>Stretching</i> Zn-N
2.	994	995	995	Vibrasi tekuk C-N
	1145	1145	1147	<i>Stretching</i> C-N
3.	1580	1579	1585	<i>Stretching</i> C=N
4.	2930	2927	2929	C-H sp <sup>3</sup>
5.	3130	3134	3136	C-H sp <sup>2</sup>

#### 4.2.3 Hasil Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX)

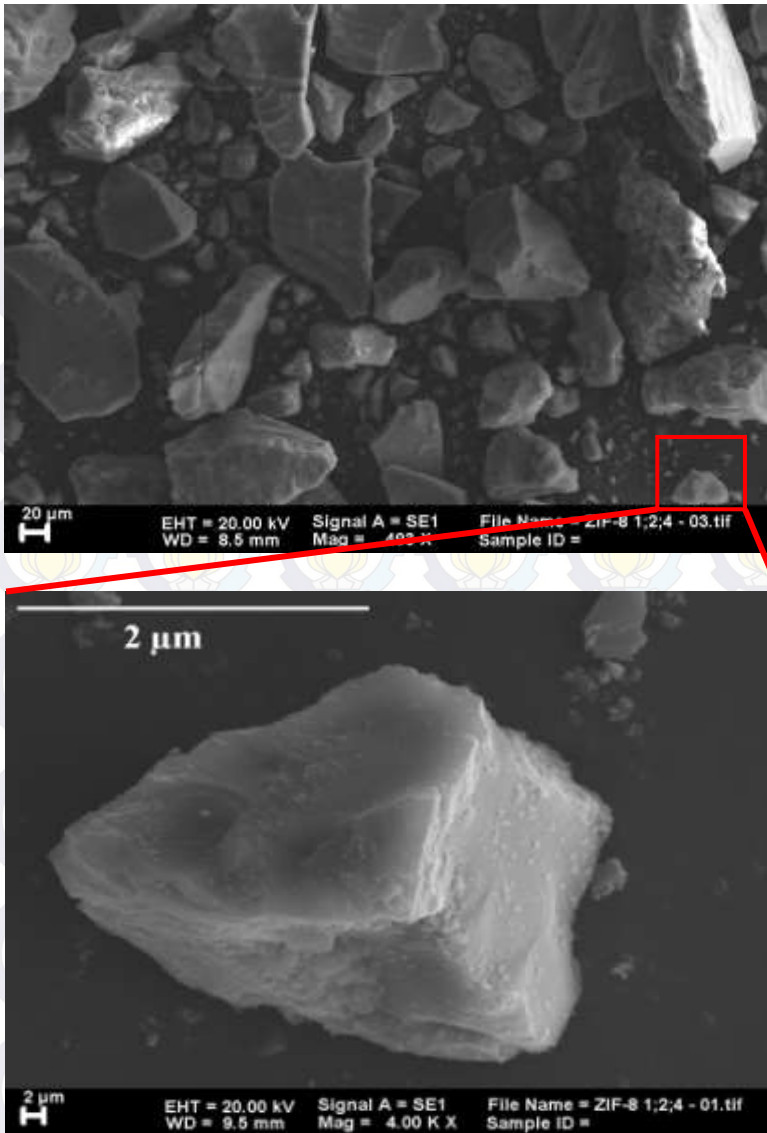
Karakterisasi selanjutnya yaitu menggunakan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) yang bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dari kristal ZIF-8 hasil sintesis dan mengetahui adanya unsur penyusun ZIF-8 yaitu Zn, O, dan N. Morfologi permukaan padatan ZIF-8 hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.6 – 4.7 dengan perbesaran 500-1000x

ZIF-8 hasil sintesis memiliki struktur yang teratur berbentuk kubus. Pada ZIF-8 hasil sintesis dengan perbandingan 1:2:2 memiliki morfologi yang teratur. Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Nguyen dkk. (2012) yang menyatakan bahwa morfologi dari ZIF-8 adalah berbentuk kubus yang mengindikasikan bahwa adanya ikatan antara kation logam Zn<sup>2+</sup> dengan imidazol menjadi ikatan jembatan secara tetrahedral. Hasil SEM ini mendukung hasil dari karakterisasi XRD.





Gambar 4.6 Foto SEM hasil sintesis ZIF-8 (1:2:2)

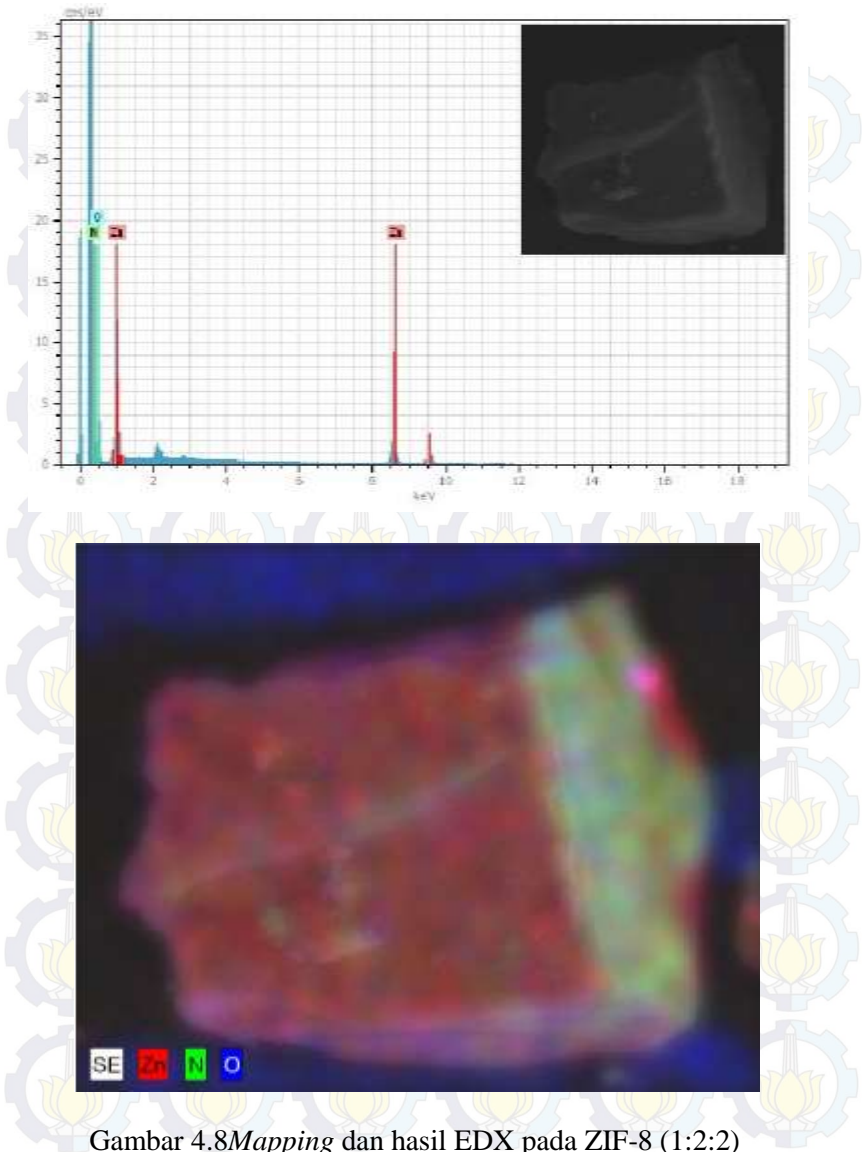


Gambar 4.7 Foto SEM hasil sintesis ZIF-8 (1:2:4)

Selanjutnya dilakukan analisis kadar unsur penyusun ZIF-8 yaitu Zn, C, dan N dengan dilakukan penembakan elektron pada titik-titik tertentu. Unsur penyusun ZIF-8 hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.8 dan 4.9 yang menghasilkan *output* dalam bentuk persentase unsur. Unsur yang terdeteksi menggunakan EDX ini adalah Nitrogen (N), seng (Zn), Oksigen (O). Pada kristal ZIF-8 (1:2:2) komposisi penyusun Zn, N, dan O masing-masing adalah 19,53%; 58,73%; dan 21,74%, sedangkan pada ZIF-8 (1:2:4) komposisi penyusun Zn sebesar 12,10%, N sebesar 67,29 dan O sebesar 20,60% yang dapat dilihat pada gambar 4.8 – 4.9. Terjadinya penurunan rasio Zn karena dimungkinkan masih adanya ligan yang terperangkap dalam *frameworks* ketika proses pencucian. Hal ini telah dilaporkan sebelumnya oleh Cho dkk.(2013) bahwa komposisi dari kristal ZIF-8 adalah N sebesar 24,6% dan C sebesar 42,2%. Perbandingan komposisi unsur pada masing-masing hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 4.4

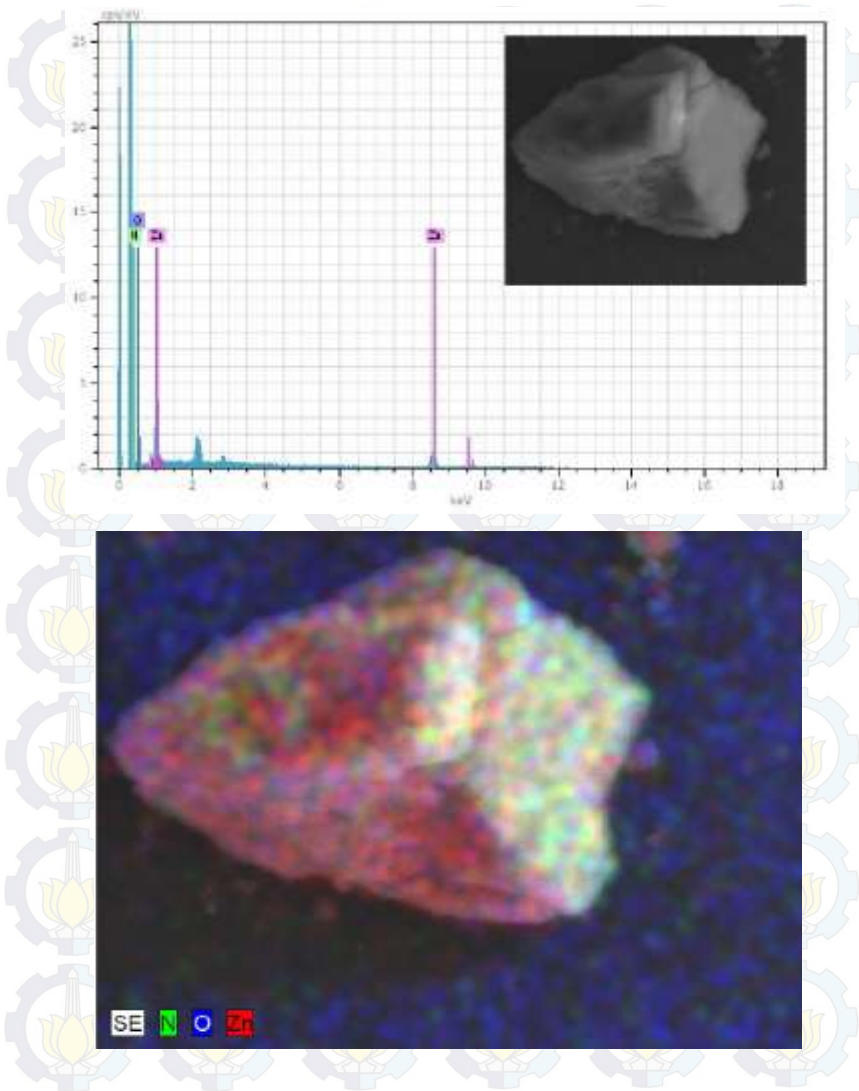
Tabel 4.4 Perbandingan rasio relatif komposisi unsur pada hasil sintesis ZIF-8 (1:2:2), ZIF-8 (1:2:4), dan ZIF-8 milik Cho dkk,2013

Sampel	Rasio relatif terhadap (%)	
	Zn	N
ZIF-8 (1:2:2)	19,53	58,73
ZIF-8 (1:2:4)	12,10	67,29
ZIF-8 (Cho dkk., 2013)	-	58,294



Gambar 4.8 Mapping dan hasil EDX pada ZIF-8 (1:2:2)



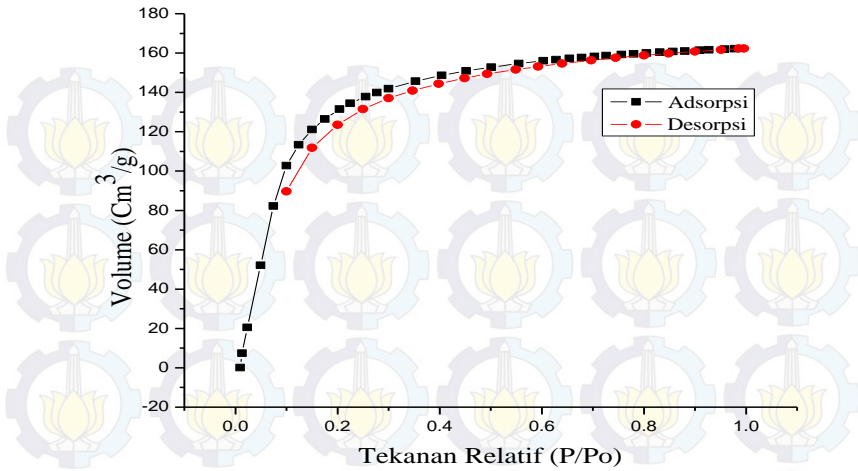


Gambar 4.9 *Mapping* dan hasil EDX pada ZIF-8 (1:2:4)

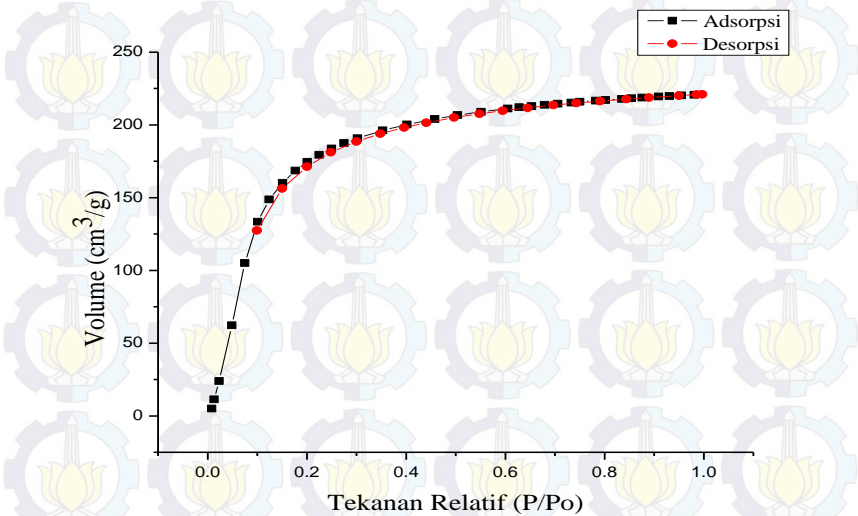
#### 4.2.4 Hasil Karakterisasi dengan Adsorpsi Desorpsi N<sub>2</sub>

Karakterisasi adsorpsi desorpsi nitrogen dilakukan bertujuan untuk mengetahui luas permukaan sampel, ukuran pori dan volume pori sampel dengan cara pengaliran gas nitrogen pada padatan berpori sebagai adsorbennya pada suhu 77 K dengan tekanan vakum. Melalui metode BET (Brunauer, Emmet, dan Teller) akan didapatkan informasi luas permukaan dan volume pori sampel, sedangkan metode HK (Horvarth dan Kavazoe) akan diperoleh informasi distribusi ukuran pori (Sing dkk, 1982).

Hasil karakterisasi dengan adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> pada kristal ZIF-8 dapat dilihat pada Gambar 4.10 dan 4.11. Pada Gambar 4.10 dan 4.11 menunjukkan kurva isotermal tipe I yang mengindikasikan bahwa kristal ZIF-8 hasil sintesis dengan penambahan TEA 1:2:2 dan ZIF-8 (1:2:4) merupakan material mikropori. Adanya adsorpsi N<sub>2</sub> pada dinding pori pada saat tekanan  $P/P_0$  0 hingga 1 mengindikasikan terbentuknya mikropori pada lapisan monolayer. Munculnya kurva yang naik secara tajam pada  $P/P_0 = 0 - 0,2$  mengindikasikan bahwa pada tekanan tersebut gas nitrogen banyak yang teradsorpsi ke dalam pori ZIF-8. Pada  $P/P_0 = 1$  nitrogen telah mengalami titik jenuh sehingga tidak ada gas nitrogen yang mengisi pori. Ketika tekanan diturunkan untuk proses desorpsi, kurva desorpsi isotermal menunjukkan kurva yang hampir sama seperti proses adsorpsi. Hal ini menunjukkan bahwa semua gas N<sub>2</sub> telah terdesorpsi dan tidak ada yang tertinggal di dalam pori. Pada tekanan  $P/P_0 = 0,3$  proses desorpsi telah selesai dan tidak ada lagi gas N<sub>2</sub> yang terdesorpsi. Kurva ini merupakan karakteristik dari kurva isotermal material mikropori.



Gambar 4.10 Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  kristal ZIF-8 (1:2:4)



Gambar 4.11 Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  kristal ZIF-8 (1:2:2)

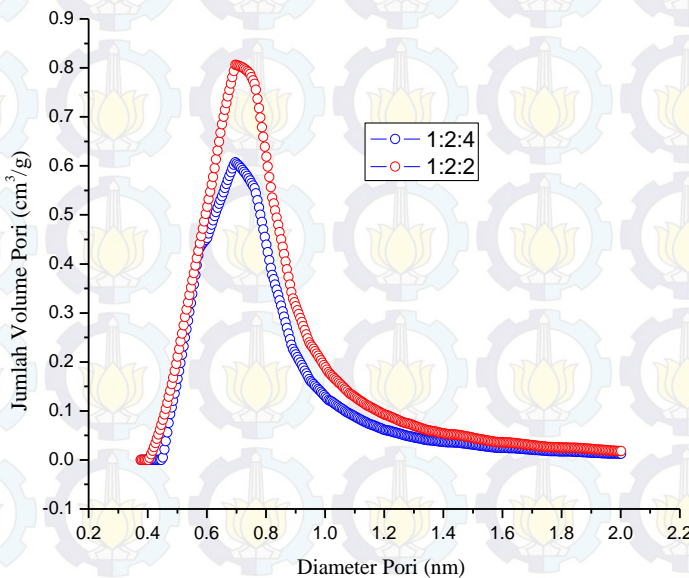
Karakterisasi adsorpsi desorpsi  $N_2$  dapat menunjukkan besar luas permukaan, diameter pori, dan total volume pori disajikan dalam Tabel 4.4. Pada umumnya, metode BET digunakan untuk mengevaluasi luas permukaan suatu material, karena luas permukaan merupakan parameter penting yang digunakan dalam optimasi aplikasi pada material berpori. Luas permukaan yang dihasilkan untuk variasi perbandingan  $Zn^{2+}$ :MeIm:TEA 1 : 2 : 2 (683,746  $m^2/g$ ) lebih besardaripada ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi perbandingan 1 : 2 : 4 (494,688  $m^2/g$ ). Namun, luas permukaan pada hasil sintesis ZIF-8 dalam penelitian ini lebih kecil dibandingkan besar luar permukaan ZIF-8 yang telah dilakukan oleh Ordonez dkk. (2010) dan Cravillon dkk (2012) yang memiliki luas permukaan 900- 1300  $m^2/g$ . Hal ini disebabkan karena masih adanya ligan atau 2-metilimidazol yang menutupi pori dari kristal ZIF-8, sehingga tidak bisa mengadsorp gas nitrogen. (Cravillon dkk.,2009)

Tabel 4.5 Data karakteristik pori material ZIF-8

Kondisi Sintesis	ZIF-8 (Park dkk,2009)	ZIF-8 (Cravillon dkk.,2010)	ZIF-8 (1:2:2)	ZIF-8 (1:2:4)
Pelarut	DMF	Metanol	Metanol	Metanol
Logam:Ligan	1:2	1:2	1:2	1:2
Luas Permukaan ( $m^2/g$ )	1957	962	683,746	494,668
Diamter pori (nm)	0,663	0,36	0,8059	0,6071
Volume pori (cc/g)	-	-	0,3427	0,2518



Ukuran mikropori dapat ditentukan berdasarkan persamaan Horvath-Kawazoe (HK) dari hubungan antara diameter pori dan tekanan saat terjadi kondensasi pori. Analisis distribusi ukuran pori pada kristal ZIF-8 (1:2:2) dan kristal ZIF-8 (1:2:4) ditunjukkan pada Gambar 4.12. Gambar 4.12 menunjukkan bahwa kedua padatan memiliki puncak tajam pada diameter  $\sim 0,7$  nm, hal ini mengindikasikan bahwa material ZIF-8 hasil sintesis merupakan mikropori (diameter pori  $< 2$  nm). Kristal ZIF-8 hasil sintesis dengan perbandingan 1:2:2 memiliki jumlah mikropori yang lebih banyak dibandingkan dengan kristal ZIF-8 (1:2:4).



Gambar 4.12 Distribusi ukuran pori ZIF-8 (1:2:2) dan ZIF-8 (1:2:4)

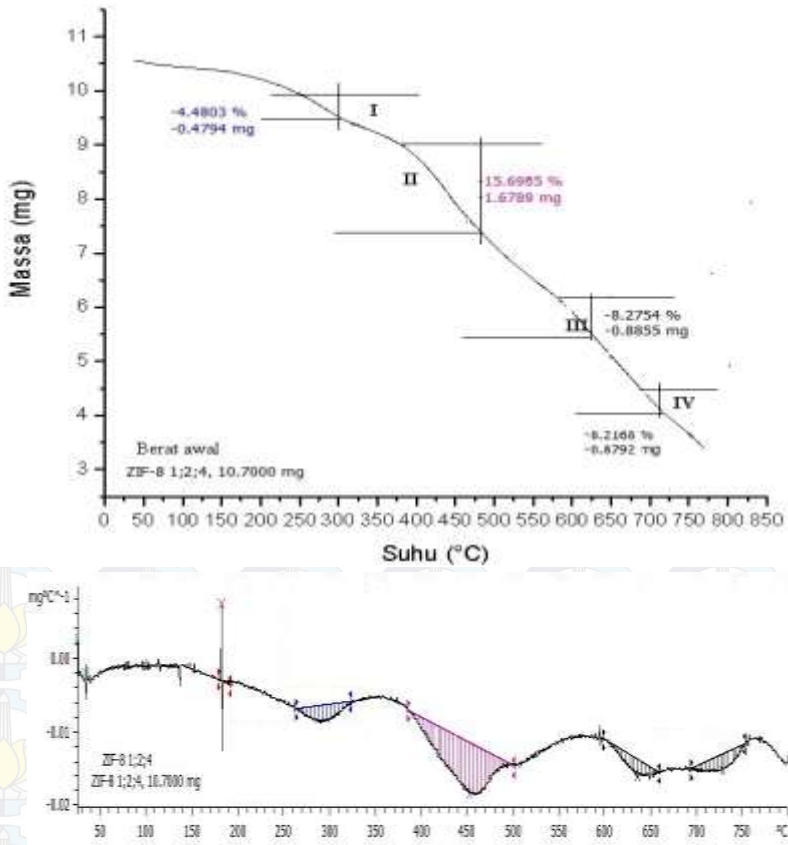
#### 4.2.5 Hasil Karakterisasi *Thermogravimetry Analyzer* (TGA)

Karakterisasi dengan TGA bertujuan untuk menentukan stabilitas termal dari suatu padatan serta fraksi komponen volatilnya dengan mengamati sejumlah %berat senyawa yang terdekomposisi pada rentang suhu tertentu. Hasil analisis dengan TGA disajikan dalam bentuk kurva penurunan %berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu ( $^{\circ}\text{C}$ ). Kurva TGA dari ZIF-8 hasil sintesis pada rentang suhu 0-800  $^{\circ}\text{C}$  ditunjukkan pada Gambar 4.13.

Pada Gambar 4.13 kristal ZIF-8 (1:2:4) memiliki berat awal 10,7 mg dan mengalami penurunan massa sebanyak IV tahap. ZIF-8 mengalami penurunan massa pada tahap ke I pada rentang suhu 270-312 $^{\circ}\text{C}$  sebesar 4,4803% atau 0,4794 mg karena adanya penguapan ligan 2-metilimidazol yang masih terperangkap dalam kerangka kristal ZIF-8 karena 2-metilimidazol memiliki titik didih sebesar 267-268 $^{\circ}\text{C}$ . Namun dekomposisi ligan ini tidak merusak struktur kristal. (Pan dkk., 2011). Penurunan massa tahap II terjadi pada rentang suhu 390-500 $^{\circ}\text{C}$  yaitu sebesar 15,6905% atau 1,6898 mg yang menunjukkan bahwa *framework* ZIF-8 telah mengalami dekomposisi yang menyebabkan rusaknya struktur kristal ZIF-8 dan yang tersisa tinggal oksida logamnya yaitu ZnO. (Zhang dkk., 2009)

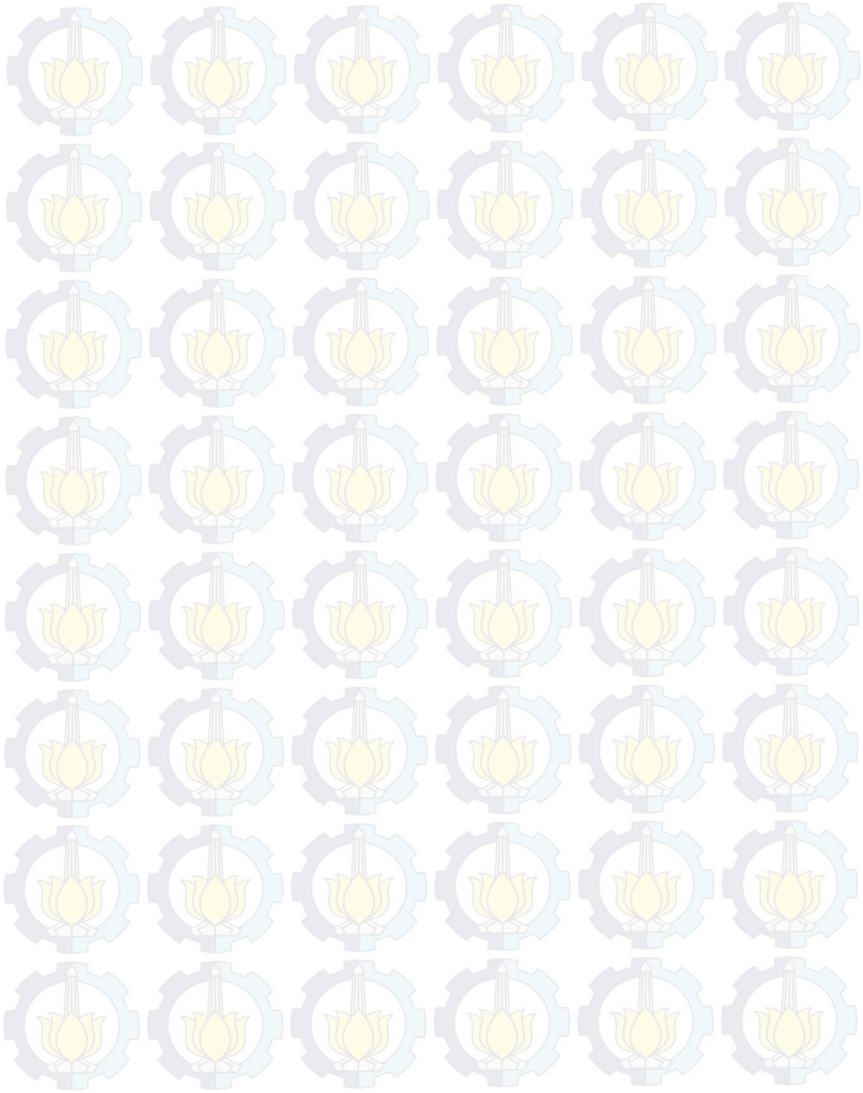
Pada rentang suhu 575-625  $^{\circ}\text{C}$  terjadi penurunan massa pada tahap III sebesar 8,7254% atau 0,8855 mg karena perubahan logam Zn menjadi ZnO. Kemudian pada rentang suhu 670-750  $^{\circ}\text{C}$  terjadi penurunan massa pada tahap ke IV sebesar 8,2168% atau 0,8792 mg karena ZnO yang tersisa tereduksi menjadi spesies Zn. Namun atom bebas Zn tersebut akan ter evaporasi pada suhu 908  $^{\circ}\text{C}$ . Dari analisa TGA yang telah dilakukan masih terdapat residu sebesar 6,728 mg yang dimungkinkan merupakan atom bebas Zn.

Sehingga dapat disimpulkan bahwa kristal ZIF-8 memiliki kestabilan termal pada suhu 340 - 380°C. Hal ini sesuai dengan yang telah dilaporkan oleh Gross dkk (2012) bahwa kristal ZIF-8 yang disintesis dengan menggunakan TEA memiliki kestabilan termal pada suhu 350°C.



Gambar 4.13 Kurva TGA ZIF-8 (1:2:4)

***“Halaman sengaja dikosongkan”***





## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

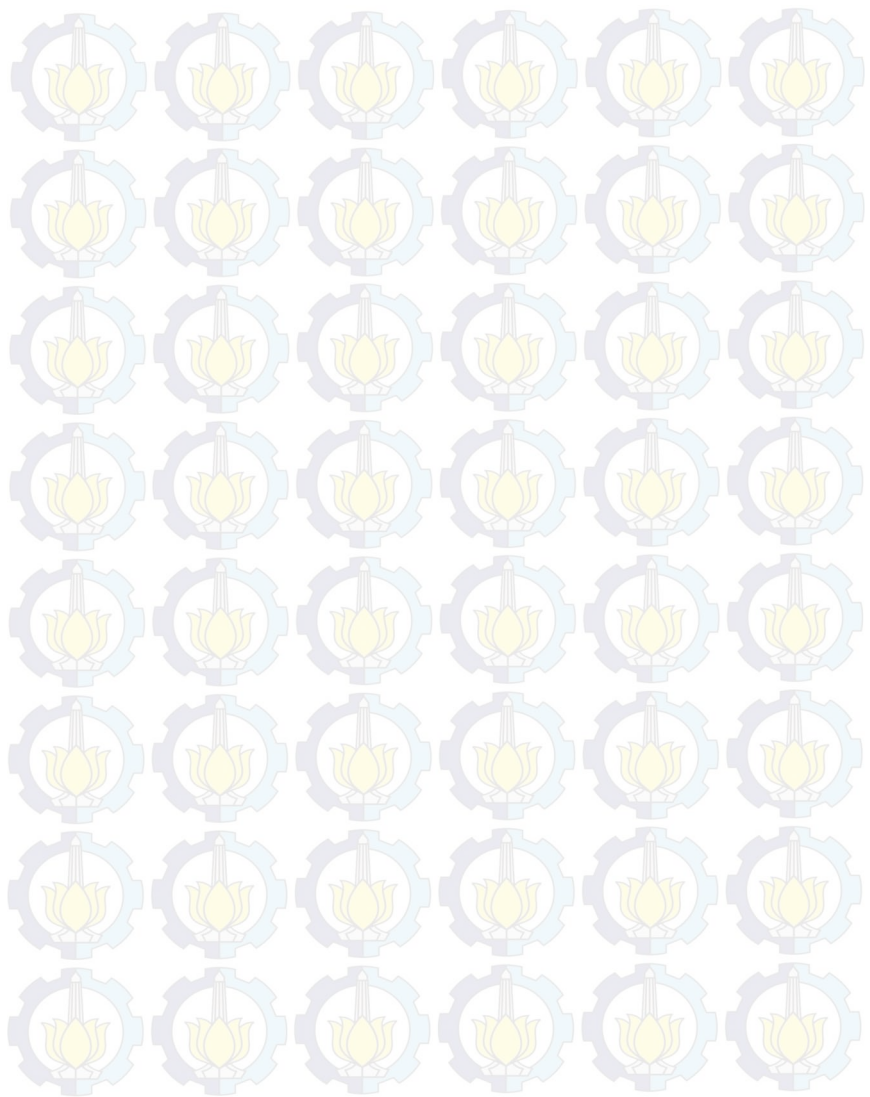
#### **5.1 Kesimpulan**

Kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini adalah : ZIF-8 berhasil disintesis melalui metode solvotermal pada suhu 70 °C selama 24 jam dengan penambahan modulator trietilamin (TEA). Difraktogram XRD dari kristal ZIF-8 hasil sintesis menunjukkan puncak-puncak utama dari karakteristik dari kristal ZIF-8. Kristalinitas, luas permukaan, dan volume pori yang optimum didapatkan dari sintesis ZIF-8 dengan perbandingan logam : ligan : TEA = 1:2:2.

#### **5.2 Saran**

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai optimasi sintesis ZIF-8 dengan menggunakan penambahan trietilamin dengan pelarut metanol sehingga didapatkan kondisi sintesis yang terbaik.

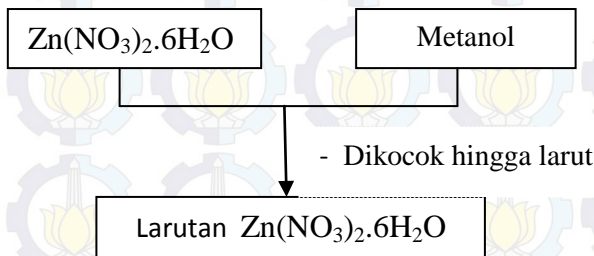
*“Halaman sengaja dikosongkan”*



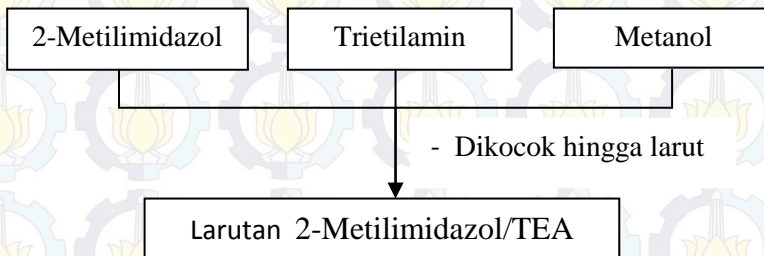
## LAMPIRAN A

### SKEMA KERJA

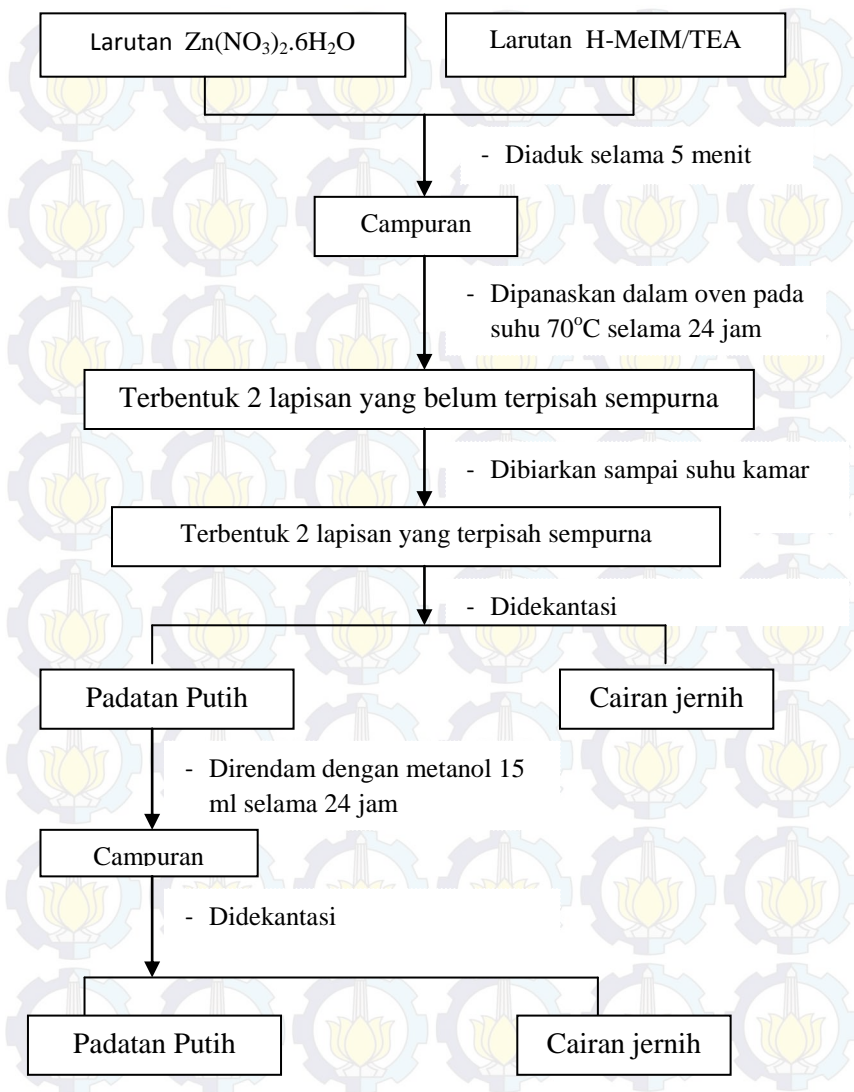
#### 1. Pembuatan Larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



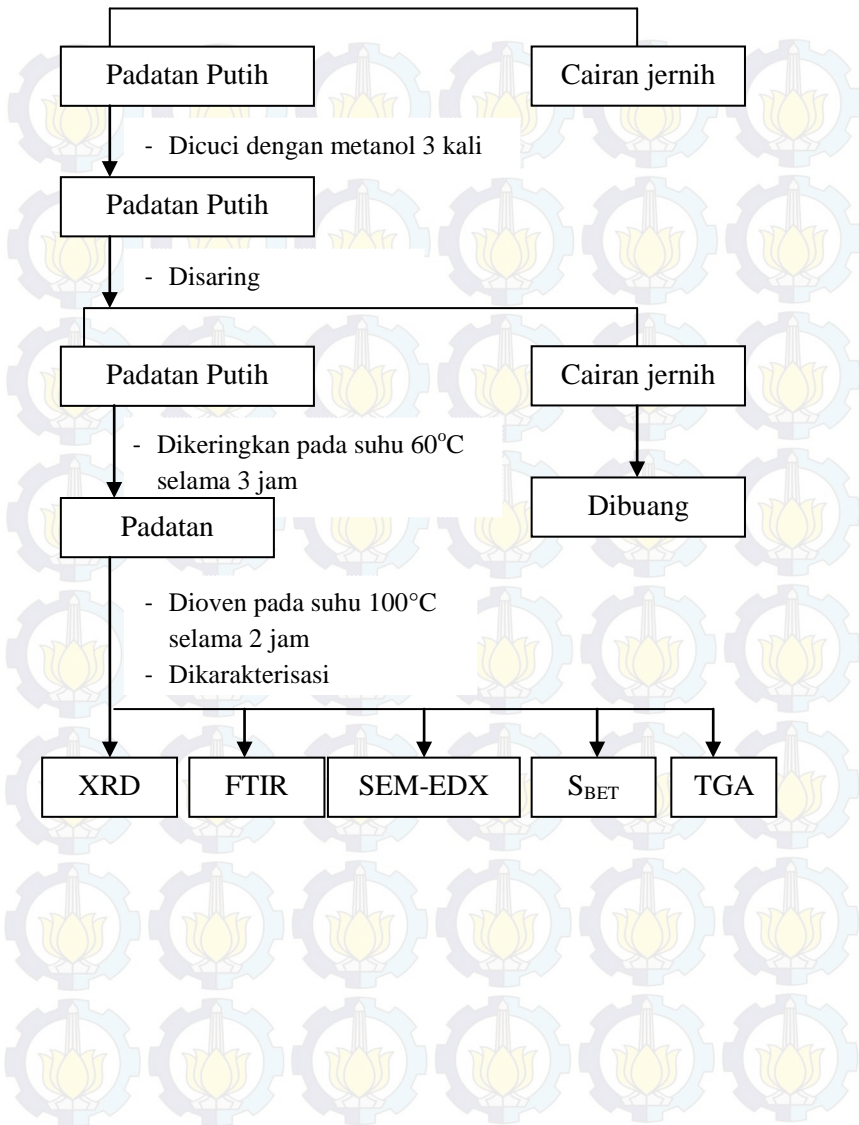
#### 2. Pembuatan Larutan 2-Metilimidazol



### 3. Sintesi ZIF-8

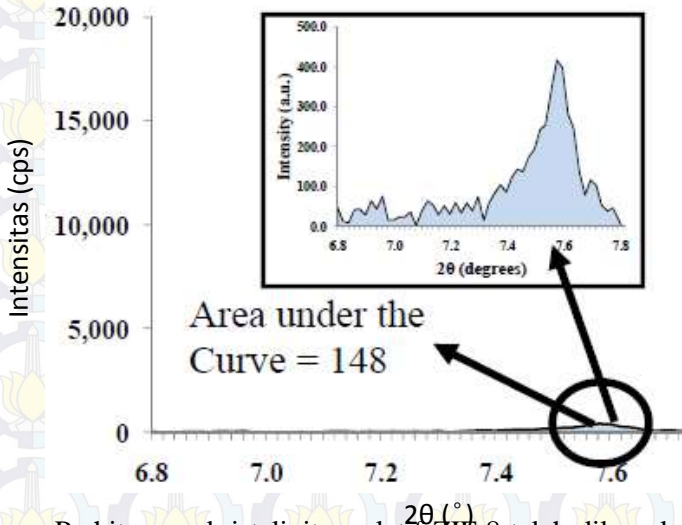






## LAMPIRAN B

### PERHITUNGAN KRISASTALINITAS RELATIF



Perhitungan kristalinitas relatif ZIF-8 telah dilaporkan oleh Venna dkk (2010) berdasarkan luas area dibawah kurva pada daerah  $2\theta$  sebesar  $7^\circ$ . ZIF-8 dengan perbandingan  $\text{Zn}^{2+} : \text{MeIm} : \text{TEA} 1:2:2$  digunakan sebagai standar karena area dibawah  $2\theta$  sebesar  $7^\circ$  paling luas diantara yang lainnya. Sehingga perhitungan kristalinitas relatif ZIF-8 dapat dilihat pada persamaan B.2

Kristalinitas relatif ZIF-8

$$= \frac{\text{Area dibawah kurva pada "t"}}{\text{Area dibawah kurva pada perbandingan 1:2:2}} \quad (\text{B.2})$$

Dimana  $t$  merupakan perbandingan molar dari  $\text{Zn}^{2+} : \text{MeIm} : \text{TEA}$

Berdasarkan persamaan tersebut, pada penelitian ini untuk menghitung kristalinitas relatif ZIF-8 dimana kristal ZIF-8 (1:2:2) digunakan sebagai standar karena memiliki area dibawah kurva pada daerah  $2\theta$  sebesar  $7^\circ$  paling bear. Sebagai contoh perhitungan kristalinitas relatif ZIF-8 (1:2: paling bear. Sebagai contoh perhitungan kristalinitas relatif ZIF-8 (1:2:4) dapat dilihat seperti dibawah ini

Diketahui : area dibawah kurva ZIF-8 (1:2:4) = 3281,26

Area dibawah kurva ZIF-8 (1:2:2) = 7980,5

Ditanya: kristalinitas ZIF-8 (1:2:4)

Jawab :

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{Area dibawah kurva pada "t"}}{\text{Area dibawah kurva pada perbandingan 1: 2: 2}} \\
 &= \frac{3281,26}{7980,5} \\
 &= 0,41115
 \end{aligned}$$

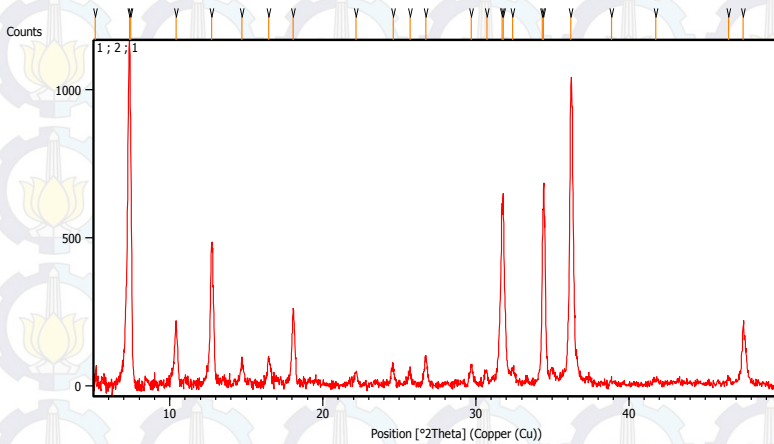
$$\begin{aligned}
 \text{Kristalinitaas ZIF-8 (\%)} &= 0,41115 \times 100\% \\
 &= 41,15 \%
 \end{aligned}$$

## LAMPIRAN C

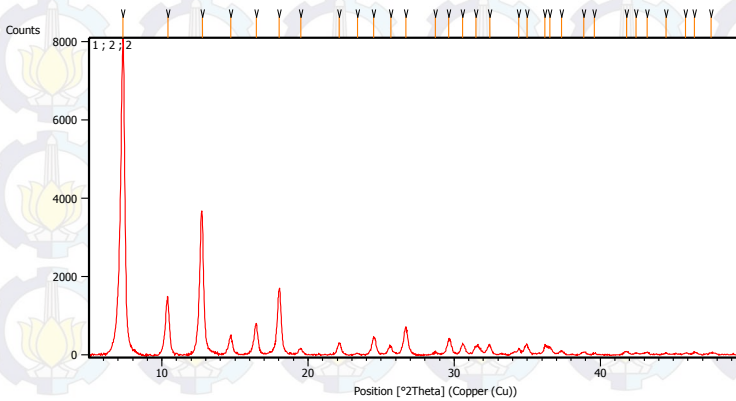
### KARAKTERISASI ZIF-8

#### C.1 Difraksi Sinar-X

##### C.1.1 Difraktogram ZIF-8 (1:2:1)

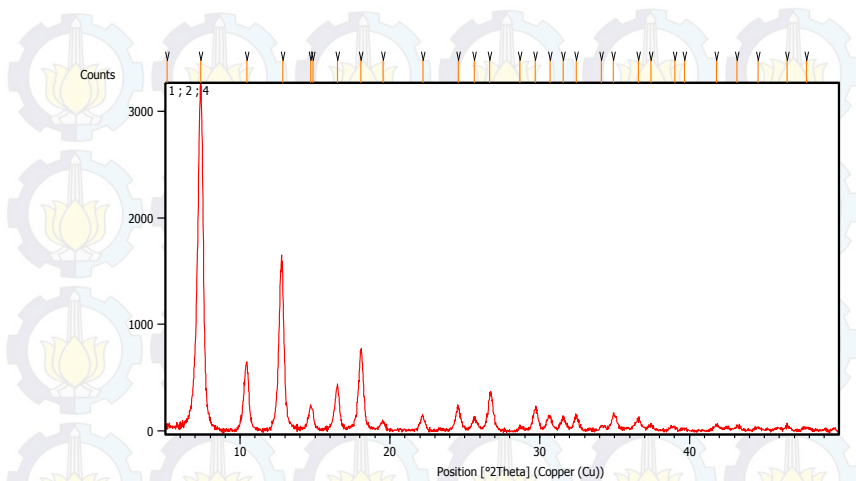


##### C.1.2 Difraktogram ZIF-8 (1:2:2)

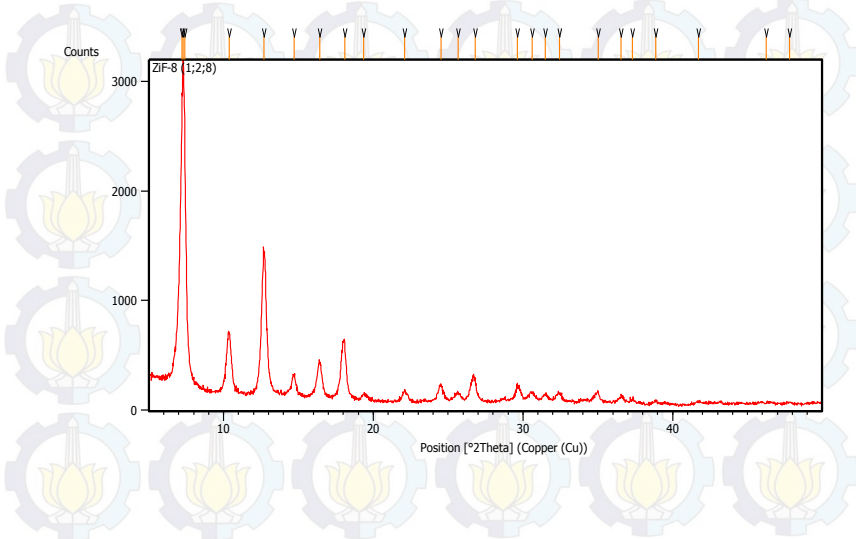




### C.1.3 Difraktogram ZIF-8 (1:2:4)

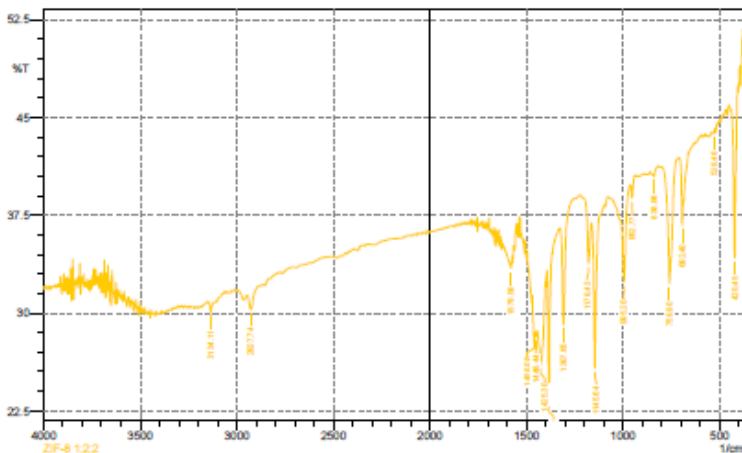


### C.1.4 Difraktogram ZIF-8 (1:2:8)



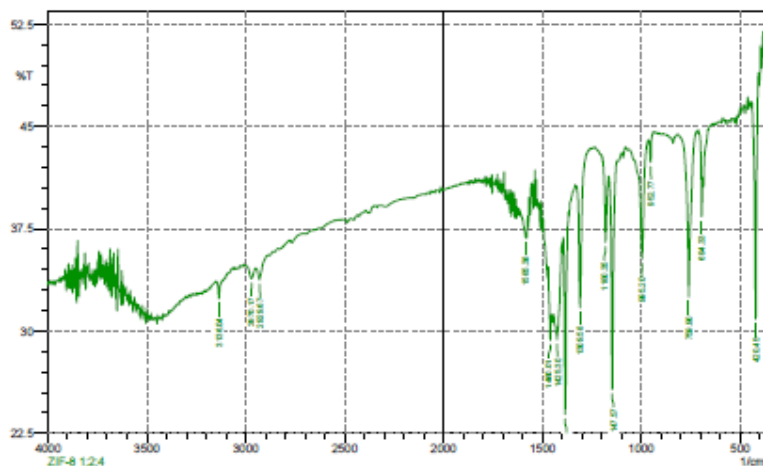
## C.2 FTIR

### C.2.1 Spektra FTIR pada ZIF-8 (1:2:2)



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.45	34.234	12.378	439.74	405.02	13.153	1.609
2	528.46	43.805	0.167	530.39	524.6	2.068	0.006
3	682.4	36.719	2.756	709.76	686.61	9.273	0.127
4	759.9	32.25	9.28	800.4	709.76	37.337	2.776
5	838.98	40.462	0.393	850.55	815.83	13.488	0.036
6	952.77	38.811	1.255	960.48	937.34	9.276	0.113
7	995.2	32.371	7.172	1076.21	960.48	49.242	2.38
8	1145.64	25.775	11.487	1163	1097.42	29.965	2.124
9	1178.43	33.789	3.751	1211.21	1163	20.851	0.526
10	1307.65	29.116	8.056	1326.93	1265.22	27.805	1.58
11	1384.79	23.128	10.536	1392.51	1367.44	13.128	1.37
12	1425.3	26.033	4.064	1442.66	1404.08	21.458	1.454
13	1448.44	28.215	0.361	1454.23	1444.58	5.268	0.022
14	1458.08	28.014	0.894	1469.66	1456.16	7.326	0.205
15	1579.59	33.434	0.521	1583.45	1573.81	4.542	0.027
16	2927.74	30.285	1.269	2945.1	2883.38	31.167	0.389
17	3134.11	30.072	0.772	3149.54	3120.61	14.898	0.12

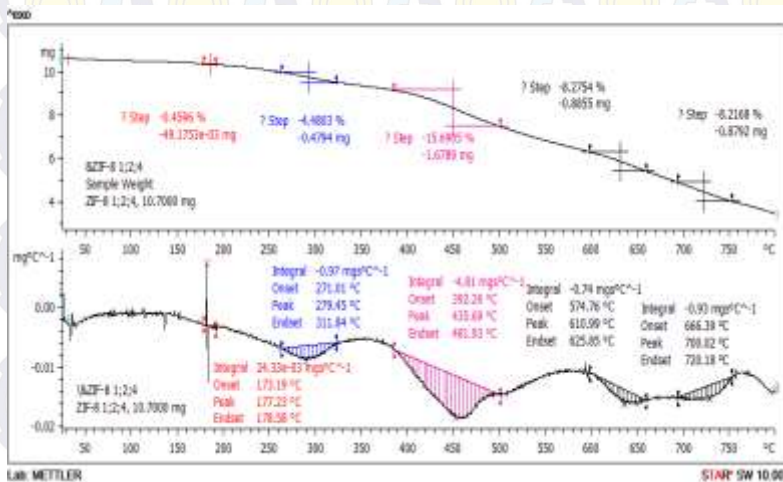
## C.2.2 Spektra FTIR pada ZIF (1:2:4)



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.45	30.875	17.184	439.74	406.95	12.501	2.007
2	684.33	38.407	3.725	711.68	688.54	8.612	0.121
3	759.9	32.506	11.909	798.47	719.4	30.594	2.726
4	952.77	42.386	1.899	964.34	939.27	9.007	0.143
5	995.2	35.292	8.488	1060.78	964.34	36.962	2.252
6	1147.57	25.74	15.995	1163	1122.49	17.511	2.21
7	1180.35	36.511	5.482	1203.5	1164.92	15.162	0.688
8	1309.58	31.725	9.828	1330.79	1274.86	22.775	1.601
9	1384.79	23.887	13.41	1382.51	1367.44	12.228	1.623
10	1425.3	29.386	4.084	1444.58	1404.08	20.446	1.273
11	1460.01	29.334	3.172	1469.66	1454.23	7.764	0.314
12	1585.38	36.874	0.374	1598.88	1581.52	7.416	0.039
13	2929.67	33.763	1.159	2950.89	2885.31	30.118	0.292
14	2970.17	33.855	0.822	2991.39	2950.89	18.848	0.221
15	3136.04	32.382	1.289	3149.54	3120.61	13.826	0.15

## C.3 TGA

### C.3.1 Kurva TGA ZIF-8 (1:2:4)



Lab: METTLER

STAR SW 10.00



## C.4 Adsorpsi Desorpsi Nitrogen

### C.4.1 Kurva isothermal ZIF-8 (1:2:2)

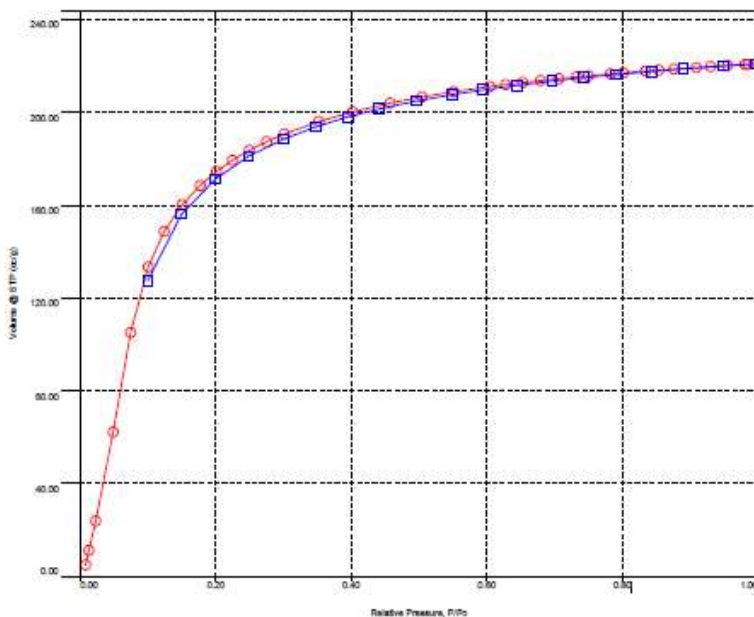
Quantachrome® ASiQwin™ - Automated Gas Sorption Data  
Acquisition and Reduction  
© 1994-2011, Quantachrome Instruments  
version 2.0



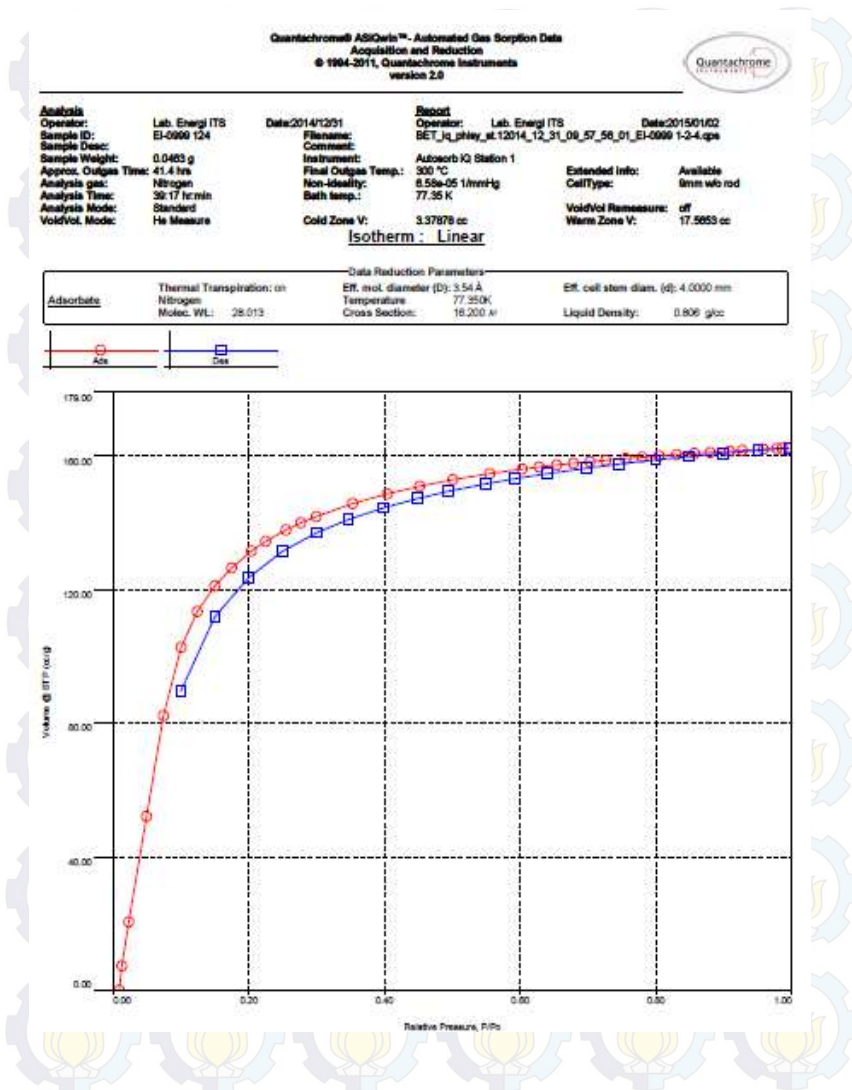
<b>Analysis</b>	Lab. Energi ITS	<b>Date:</b> 2014/12/04	<b>Report</b>	Lab. Energi ITS	<b>Date:</b> 2014/12/06
Operator:	EI-0090 122	Filename:	BET_hq_phey_at 12014_12_04_16_07_10_01_122 EI-0090.qsa		
Sample ID:		Comment:			
Sample Desc:		Instrument:	Autosorb IQ Station 1		
Sample Weight:	0.0213 g	Final Outgas Temp.:	300 °C	<b>Extended Info:</b>	<b>Available</b>
Approx. Outgas Time:	30.1 hrs	Non-Ideality:	8.58e-05 1/mmHg	CellType:	0mm w/o rod
Analysis gas:	Nitrogen	Bath temp.:	77.35 K	Void/Vol Remasure:	off
Analysis Time:	28.44 hr:min	Cold Zone V:	3.14891 cc	Warm Zone V:	17.7858 cc
Analysis Mode:	Standard				
Void/Vol. Mode:	He Measure				

Isotherm : Linear

Adsorbate	Thermal Transpiration: on Nitrogen Molec. WL: 28.013	Data Reduction Parameters		Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
		Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Temperature 77.35(K)	
		Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup>		Liquid Density: 0.808 g/cc



## C.4.2 Kurva isothermal ZIF-8 (1:2:4)



## DAFTAR PUSTAKA

- Ban,Y., Li,Y., Liu,X. 2013. Solvothermal Synthesis of Mixed-Ligand Metal Organic Framework ZIF-78 with Controllable Size and Morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*. **173**. 29-36
- Biswas, M.M., Cagin, T. 2012. Insights from Theoretical Calculations on Structure, Dynamics, Phase Behavior and Hydrogen Sorption in Nanoporous Metal Organic Frameroworks. *Computational and Theoretical Chemistry*. **987**. 42-56
- Bushell, A.F., Attfield, M.P., Mason, C.R., Budd, P.M., Yampolskii, Y., Starannikova, L., Rebrov, A., Bazzarelli, F., Bernardo, P., Jansen, J.C., Lanc, M., Friess, K., Shantavorich, V., Gustovm V., Isaeva, V. 2013. Gas Permeation Parameters of Mixed Matrix Membranes Based on The Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1 and The Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8. *Journal of Membrane Science*. **427**. 48-62
- Xiao, P.S., Morris, R.E..2007. The Adsorption, Storage, and Release of Nitric Oxide Using ion Exchanged Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalyist*. **170A**. 902-909.
- Cho, H.Y., Kim, J., Kim, A., S. Ahn, W. 2013. High Yield 1-L Scale Synthesis of ZIF-8 Via A Sonochemical Route. *Microporous and Mesoporous Materials*. **169**. 180-184.
- Cravillon, J., Schruder, C.A., Bux, H., Rothkirch, A., Caro.J., Wiebcke, M. 2011. Formate Modulated Solvothermal Synthesis of ZIF-8 Via A Sonochemical Route. *Microporous and Mesoporous Material*. **169**. 180-1

Gedde, U.W. 1995. *Polymer Physics*, 1<sup>st</sup> ed. *Chapman & Hall*. London.

Gross, A.F., Sherman, E., Vajo., J.J. 2012., Aqueous Room Temperature Synthesis of Cobalt and Zinc Sodalite Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Dalton Transaction*. **41**.5458-5460

Hirscher, M. 2009. *Handbook of Hydrogen Storage : New Materials for Future Energy Storage*. Wiley-VCH Verlag GmbH. Germany.

HORIBA Scientific. 2010. *A Guide to Particle Size Analysis*. HORIBA Instrument, Inc. USA.

Ibadurrahman. 2008. Pengaruh Konsentrasi Hidrogen Klorida (HCl) dan Waktu Perlakuan Hidrotermal terhadap Kritisitas Material Mesopori Silika SBA-15. Departemen Teknik Metalurgi dan Metaterial. Universitas Indonesia.

Kida, K., Okita, M., Fujita, K., Tanaka, S., Miyake, Y. 2013. Formation of High Crystalline ZIF-8 in an Aqueous Solution. *Crystal Engineering Communication*. **15**. 1794-1801.

Kroschwitz, J. 1990. *Polymers : Polymer Characterization and Analysis*. John Wiley and Sons. USA.

Kuppler., R.J., Timmons, D.J., Fang, R.Q., Rong Li, J., A. Trevor., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W. 2009. Review: Potential Application of Metal Organic Framework. *Coordination Chemistry Review*. **253**. 3042-3066.

Lanchas, M., Sanchez, S.V., Beobide, G., Castillo, O., Aguayo, A.T., Luque, A., Romain, P., A 2012. A Direct Reaction Approach for The Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks : Template And Temperature Mediated Control On Network Topology And Crystal Size. *ChemComm*. **48**. 9930-9932.

Li, Z.P., Aranishi, K., Xu, Q., 2012. ZIF-8 Immobilized Ni(0) Nanoparticles: Highly Effective Catalysts for Hydrogen



Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane. *ChemComm.* **48**.3173 – 3175.

Nguyen, L.T., Le, K.K.A., Phan, N.T.S. 2012. A Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chinese Journal of Catalyst.* **33**(4). 688.696.

Nuridin, N.A., Ismail, A.F., Mustafa, A., Goh, P.S., Rana, D., Matsuura, T., 2014. Aqueous Room Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazole Framework 8 (ZIF-8) with Various Concentration of Triethylamine. *RSC Advances.* **4**. 33292-33300.

Ordoñez, M.J.C., J. Kenneth., Jr, Balkus., Ferraris, J.P., 2010. Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid Mixed-Matrix Membranes. *Journal of Membrane Science.* **361**. 28-37

Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., 2001. Introduction to Spectroscopy. Third Edition. Department of Chemistry Western Washington University. Bellingham.

Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., Lai, Z., 2011. Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in an Aqueous System. *Chemistry Communication.* **47**. 2071-2073

Park, K.S., Ni, Z., Cote, A.P., Choi, J.Y., Huang, R., Uribe Romo, Fernando, J., Chaen, HeeK., O'Keeffe M., Yaghi, Omar M., 2006. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceeding of National Academy of Science.* **103**. 27

Phan. A., Doonan, C.J., Uribe-Romo, Fernando, J., Knobler, C.B., Yanghi, O.M., 2009. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research.* **43**. 58-67.

Rakhmatullah, D.K.A. Wiradini, G., 2007. Pembuatan Adsorben dari Zeolit alam dengan Karakteristik Adsorption Properties untuk Kemurnian Bioetanol. Institut Teknologi Bandung. Bandung.

- Ramachandran, V.S., Paroli, R.M., Beaudoin, J.J., Delgado, A.H. 2002. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. *William Andrew Publishing*. New York
- Rayalu, S.S., Udhoji, J.S., Meshram, S.U., Naidu, R.R., Devotta, S., 2005. Estimation of Crystallinity in Flyash-based Zeolite-A using XRD and IR Spectroscopy. *Research Communication*. 1-5
- Sabouni, R., Kazemian, H., Rohani, S., 2010. A Novel Combined Manufacturing Technique for Rapid Production of IRMOF-1 Using Ultrasound and Microwave Energies. *Chemical Engineering Journal*. **165**. 966-973,
- Seo, J.S., Whang, D., Lee, H., Jun, S.I., Oh, Y., Jeon, Y.J., 2000. A Homochiral Metal Organic Porous Material for Enantioselective Separation and Catalyst. *Nature*. **404**. 982-986
- Sibilia, P. 1996. Guide to Material Characterization and Chemical Analysis. Second Edition. John Wiley-VCH. New York.
- Sing, S.K.W., Gregg, S.J., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Second ed. Academic Press. New York
- Song, Q., Nataraj, S.K., Roussanova, M.V., Tan, J.C., Hughes, D.J., Li, Wei., Bourgojn, P., Alam, Ashraf.M., Cheetham, A.K., Muhtasen, A.Al., Sivaniah, E., 2012. Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF\*) based Polymer Nanocomposite Membranes for Gas Separation. *Energy Environ. Sci*. **5**. 3042-3066.
- Tan, J.C., Bennet, T.D., Cheetham, A.K., 2010. Chemical Structure, Network Topology, and Porosity Effects on The Mechanical Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceeding of The National Academy of Sciences*. **107**. 9938-9943.
- Tian, Y.Q., Zhao, Y.M., Chen, Z.X., Zhang, G.N., Weng, L.H., Zhao, D.Y., 2007. Design and Generation of Extended Zeolitic Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) : Synthesis and Crystal Structures of Zinc (II) Imidazolate Polymers

with Zeolitic Topologies. *A European Journal*. Vol 13. Hal 41.46-41.54

Venna, S.R., Jasinski, J.B., Carreon, M.A. 2010. Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of American Chemical Society*. **132**. 18030-18033

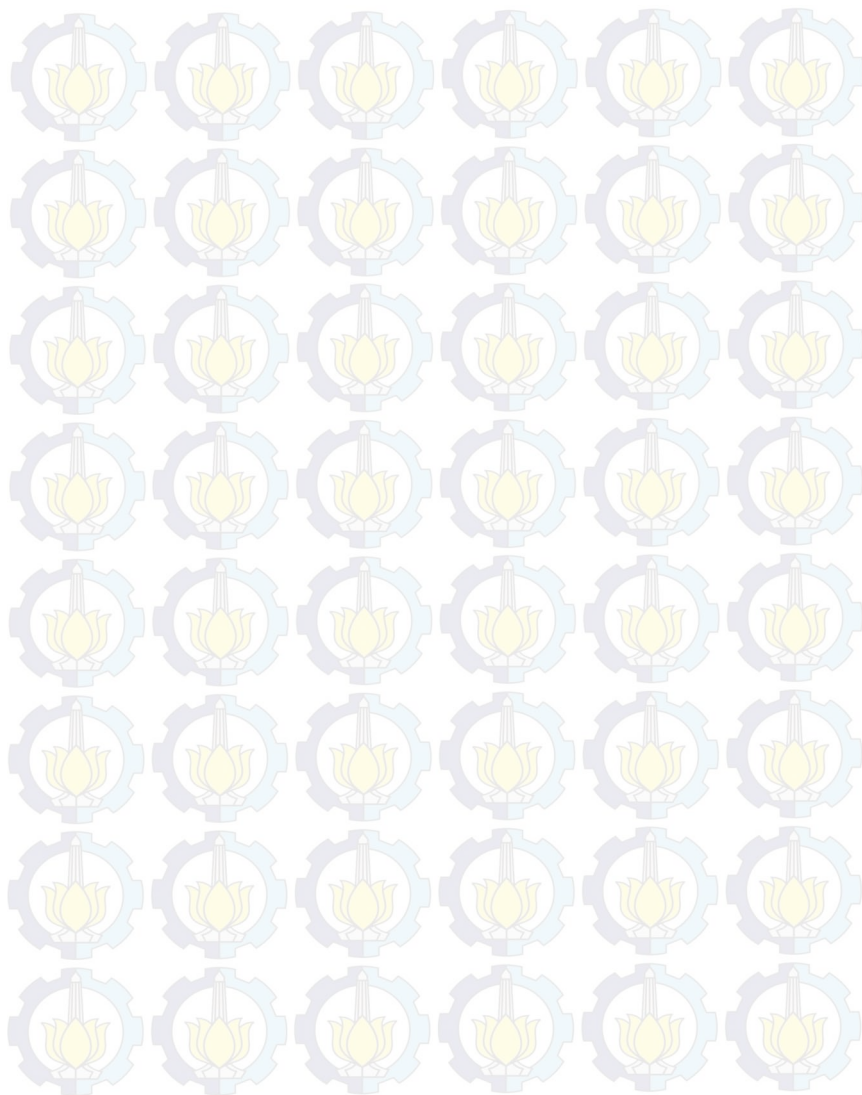
Xiao,B., Yuan, Q., 2009. Invited Review : Nanoporous Metal Organic Framework Material for Hydrogen Storage. *Particuology*. **7**. 1290140

Xu, G., Yao, J., Wang K., He L., Webley P., Chen, Chu-sheng Wang, H. 2011. Preparation of ZIF-8 Membranes Supported on Ceramic Hollow Fibers From a Concentrated Synthesis Gel. *Journal of Membrane Science*, 187-193

Zhang, Z., Xian,S., Xi,H., Wang,H., Li,Z., 2011. Improvement of CO<sub>2</sub> adsorption on ZIF-8 Crystals Modified by Enhancing Basicity of Surface. *Chemical Engineering Science*. **66**. 4878-4888

Zhu, M., Srinivas, D., Bhogeswararao, S., Ratnasamy, P., Carreon, M.A., 2012. Catalytic Activity of ZIF-8 in The Synthesis of Styrene Carbonate from CO<sub>2</sub> and Styrene Oxide. *Catalyst Communication*. Louisville.

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*





## BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Dessy Ayu Pratiwi, lahir di Gresik tanggal 28 Desember 1992. Anak kedua dari 2 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Randuagung 3 Gresik (1999-2005), SMP Negeri 1 Gresik (2005-2008), dan SMA Negeri 1 Manyar, Gresik (2008-2011). Setelah lulus SMA, penulis melanjutkan jenjang pendidikan S1 dan diterima di jurusan Kimia FMIPA ITS melalui jalur PMDK tahun 2011 dengan NRP 1411100021. Selama kuliah penulis pernah aktif di organisasi kemahasiswaan yaitu Staff Departemen Dalam Negeri HIMKA ITS (2012-2013), Sekretaris Departemen Dalam Negeri HIMKA ITS (2013-2014) dan mengikuti beberapa pelatihan baik dalam lingkup HIMKA, CIS, BEM FMIPA, dan BEM ITS. Selain itu, penulis juga pernah melakukan kerja praktik di laboratoriu uji kimia PT Petrokimia Gresik selama 1 bulan. Penulis mengambil tugas akhir dibidang kimia material dan energi dalam menyelesaikan jenjang pendidikan S1 di Jurusan Kimia FMIPA ITS dibawah bimbingan bapak Drs. M. Nadjib Mudjahid, MS dan ibu Dra. Ratna Edianti, MS. Ph.D. Semoga hasil penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca dan memberikan inspirasi untuk kemajuan ilmu pengetahuan, khususnya dibidang kimia. Penulis dapat dihubungi melalui *email* [dessyayu84@gmail.com](mailto:dessyayu84@gmail.com)

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

